

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR
DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO FIN DE GRADO
GRADO EN INGENIERÍA ELÉCTRICA
**PREPARACIÓN DE SCAFFOLDS DE NANOTUBOS DE CARBONO
PARA SU APLICACIÓN COMO APANTALLANTES
ELECTROMAGNÉTICOS.**

Pablo Benítez Romero
Tutora: Marta González Sánchez
Director: Javier Pozuelo de Diego



Preparación de scaffolds de nanotubos de carbono
para su aplicación como apantallantes electromagnéticos.
Departamento de Ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química.
Universidad Carlos III de Madrid



Índice

RESUMEN DEL PROYECTO.....	6
ABSTRACT	7
1. OBJETIVOS DEL PROYECTO.....	8
2. FUNDAMENTOS.	9
2.1.- Carbono e investigaciones.....	9
2.2.-Tipos de nanotubos de carbono.....	11
2.3.-Propiedades de los nanotubos de carbono	12
3. MATERIALES COMPUESTOS.....	14
3.1.- Introducción a los materiales compuestos.	14
3.2.- Tipos de materiales compuestos.	14
4.- INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS.....	16
4.1- Gelatina	18
4.2.-Poliestireno (PS)	19
5.- APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO.....	21
6.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.	24
6.1.- Oxidación de los nanotubos de carbono.....	24
6.2.- Preparación del scaffold.	25
6.2.1.- Entrecruzamiento con DGEBA al 0'5%.DGEBA (dietilen-glicol-butil-éter- acetato) en acetona.	26
6.2.2.- Preparación de composites CNT/poliestireno.	26
6.2.3.- Infiltración del PS (Poliestireno)	27
7.- MATERIALES Y EQUIPOS	29
7.1.- Equipo de conformado del material	29
7.1.1-Liofilizador	29
7.2. Técnicas de caracterización.....	31



7.2.1. Difracción de rayos X.....	31
7.2.2-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido).....	32
7.2.3-Analizador de redes.....	35
7.2.4-DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido).....	37
8. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	43
8.1. Caracterización de los materiales compuestos.....	43
8.1.1.- DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido).....	44
8.2.-SEM (Scanning Electron Microscopy).....	46
8.2.1.- Apantallamiento electromagnético	51
9.-CONCLUSIONES.....	56
10.- LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.....	57
11.- ANEXO.....	58
12.- ÍNDICE DE FIGURAS.....	59
13.-REFERENCIAS	61



Preparación de scaffolds de nanotubos de carbono
para su aplicación como apantallantes electromagnéticos.
Departamento de Ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química.
Universidad Carlos III de Madrid



RESUMEN DEL PROYECTO

En el presente Proyecto de Fin de Grado se ha llevado a cabo la preparación de esponjas o hidrogeles con la incorporación de nanotubos de carbono al mismo porcentaje de gelatina (2%) en poliestireno, con el objetivo de evaluar su aplicabilidad como **apantallante electromagnético** a altas frecuencias. Para ello, se ha utilizado la infiltración de la resina en una estructura scaffold previamente conformada.

La infiltración de la resina en los composites se realizó con el objetivo de poder mecanizar las muestras y tuvieran la rigidez suficiente para realizar posteriormente su mecanizado.

A través de técnicas como el analizador de redes de dos puertos, se midió la eficiencia del apantallamiento electromagnético a altas frecuencias y la caracterización de los materiales compuestos se realizó mediante un estudio de su morfología mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y un análisis térmico por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Más concretamente, se han estudiado las transiciones térmicas de los composites creados, se han evaluado las muestras con diferencias existentes de porcentajes de nanotubos de carbono.

Para la realización de la técnica del DSC, las piezas fueron infiltradas en poliestireno. Un polímero termoplástico cuya temperatura de transición vítrea fue evaluada y contrastada con los resultados obtenidos previamente para los materiales que solamente contenían nanotubos de carbono.



ABSTRACT

During this Final Grade Project, the preparation of sponges, or hydrogels has been performed with the addition of carbon nanotubes at the same percentage of gelatine (2%) in polystyrene in order to evaluate its applicability as a high-frequency electromagnetic some dazzling. For this purpose, we used the infiltration of the resin into a performed scaffold structure.

Resin infiltration in the composite was made to the aim of giving enough rigidity to the samples and subsequently allowing a systematic machinery performing.

Techniques such as two ports network analyzer measures the efficiency of electromagnetic shielding as high-frequency and their morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the thermal properties of the composites were investigated by Differential Scanning Calorimetry (DSC). More specifically, it has studied the thermal transition of the composites created and it has evaluated the composites differences from percent of carbon nanotubes.

The carry out the DSC technique, pieces were infiltrated in polystyrene. A thermoplastic polymer which glass transition temperature was evaluated and compared with previous results obtained from the materials containing only carbon nanotubes.



1.- OBJETIVOS DEL PROYECTO.

La causa principal que nos lleva a trabajar en este tipo de investigaciones es que desde el descubrimiento de los nanotubos en 1991, su estudio ha estado en progresivo crecimiento ya que surgen de mezclar sus ventajas nanométricas de sus componentes en materiales macroscópicos.

En este trabajo se ha pretendido derivar la estructura del scaffold formada por nanotubos de carbono insertada en una matriz polimérica con el fin de crear nuevos materiales que mejoren su respuesta ante apantallantes electromagnéticos. Todo ello en aras de cumplir las necesidades tecnológicas actuales, dadas sus condiciones de bajo coste y facilidad de obtención.

En este trabajo se pretende preparar esponjas con CNT por congelación-liofilización de hidrogeles. El estudio de sus propiedades como apantallantes electromagnéticos. La idea es crear un composite de CNT con un polímero con función de dieléctrico para mejorar sus propiedades como apantallante electromagnético.

En este caso se preparan nuevos nanocomposites de matriz polimérica por dispersión del 2% al 6% en peso de nanotubos de carbono con gelatina.

Una vez en este punto del proceso, se necesita reforzar las muestras con un polímero termoplástico para poder mecanizar los nanocomposites sin problema.

Se ha estudiado el comportamiento de estos materiales evaluando tanto su forma geométrica y física, como su utilización en apantallantes magnéticos y propiedades eléctricas.



2.-FUNDAMENTOS.

2.1.- Carbono e investigaciones.

El material principal con el que se va a trabajar durante todo este proceso es el carbono. Por lo tanto, para comenzar, una breve explicación de qué es este material y cuáles son sus aplicaciones.

El carbono es uno de los elementos más abundantes en la naturaleza y supone un 0'2% de la superficie terrestre. En los 90, únicamente se conocían dos de sus formas: el grafito y el diamante. Ambos formados por carbono pero con estructura diferente. El descubrimiento de una tercera forma, el **fullereno**, provoca nuevas investigaciones en este campo y aplicaciones del carbono, lo que lleva a encontrar nuevas formas de carbono conocidas como **nanotubos**. En estos tamaños se observa que los materiales presentan comportamiento y propiedades diferentes a escalas mayores. Debido a esto, es necesario nuevos estudios sobre el comportamiento de los nanotubos de carbono.

En química, llamamos nanotubos a las estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro (nm). Existen nanotubos de muchos materiales, sin embargo este término se aplica con mayor frecuencia a los nanotubos de carbono o CNTs (Carbon nanotubes).¹

Los nanotubos de carbono (CNT) son un ejemplo de un nanomaterial basado en el carbono, cuyas propiedades únicas han despertado gran popularidad en la nanotecnología.

Estas estructuras cilíndricas huecas fueron descubiertas en 1991 por el físico japonés **Sumio Iijima** ² cuando empleaba un sistema de evaporación mediante arco eléctrico, típico para la obtención de fullerenos,³ observó la formación de agujas de hasta 1 mm. de longitud sobre el cátodo de grafito. Más tarde, se comprobó que tales agujas constaban de varias capas cilíndricas concéntricas, de estructura similar a las del grafito pero curvadas, que es lo que hoy en día se conoce como nanotubos de pared múltiple.⁴

Dos años más tarde, se consiguieron los primeros nanotubos de carbono de pared sencilla, gracias a la adición de cobalto, níquel u otros metales en el ánodo. En realidad, los nanotubos de carbono se conocían desde muchos años atrás, sin embargo, no despertaron nunca interés debido a que su estructura era muy imperfecta y, a su vez, también sus propiedades.⁵

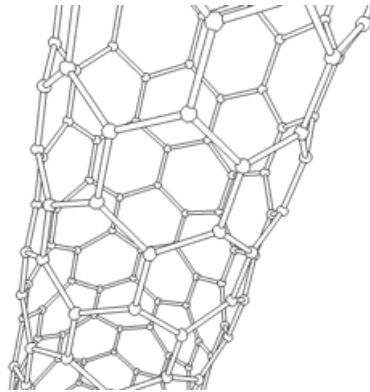


Figura 1. Tipo de estructura quiral del nanotubo de carbono⁶.

Los CNT's son una forma alotrópica del carbono como por ejemplo el diamante, el grafito o los fullerenos. Su procedencia se considera de la lámina de grafito enrollada sobre sí misma y dependiendo de cómo se conforme la lámina original, tendrán un diámetro y una geometría interna específica⁷.

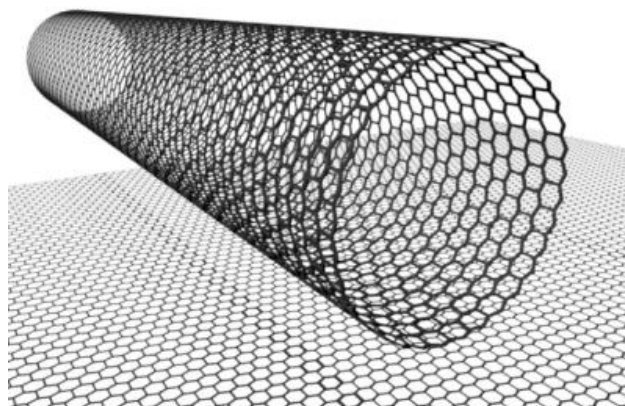


Figura 2. Nanotubo de carbono.

Estos nanotubos presentaban diferentes estructuras en función de la orientación de los hexágonos del grafeno respecto del eje.⁸

Actualmente uno de los temas trascendentes en cuanto a investigación, es la incorporación de una difusión homogénea de nanotubos de carbono en matrices de bajo peso específico para conseguir aumentar de forma considerada alguna de sus propiedades sin eliminar otras propiedades como son su ligereza o su facilidad de procesado.

Los nanotubos de carbono (CNT) son estructuras artificiales novedosas que presentan propiedades físicas inusuales. Estas propiedades han hecho a los nanotubos de carbono objeto de una gran cantidad de estudios, los cuales han revelado un inmenso potencial de aplicación en diferentes áreas, tales como la electrónica, la física y la biología. En este trabajo se revisan los conceptos básicos sobre la química, obtención y modificación de los nanotubos de carbono, y se discute su posible utilización en sistemas biológicos.⁹

2.2.-Tipos de nanotubos de carbono

Los nanotubos son formas alotrópicas de carbono conformados como si las esquinas de un folio se uniesen por sus extremos formando un canuto, se denominan nanotubos monocapa o SWNTs (Single-Walled Nanotubes).¹⁰

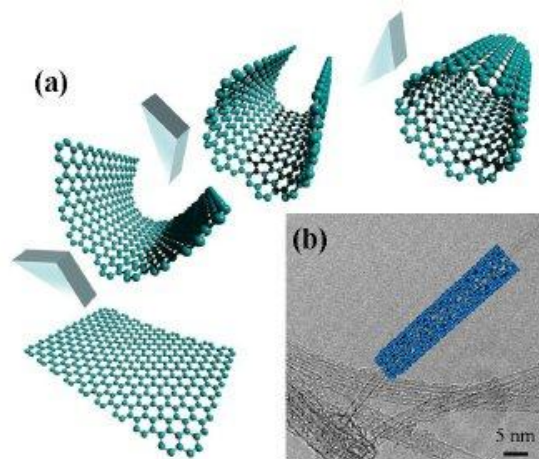


Figura 3. SWNTs(Nanotubos de carbono de pared simple)¹¹

Existen también nanotubos cuya estructura se asemeja a la de una serie de tubos concéntricos, con grosores crecientes desde el centro a la periferia del material. Estos se conocen como nanotubos multicapa o MWNTs (Multi-Walled Nanotubes).

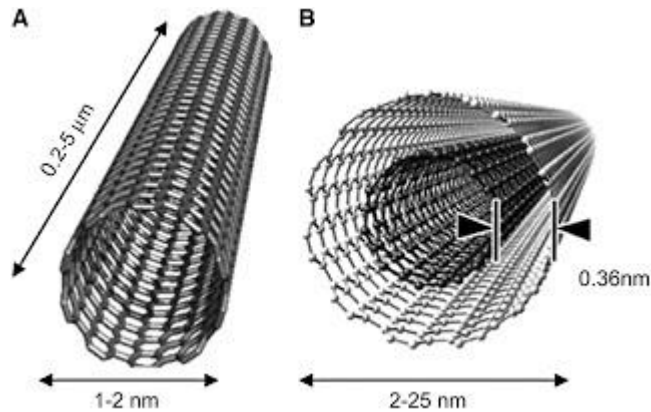


Figura 4. MWNTs (Nanotubos de carbono multicapa)¹²

Actualmente, los nanotubos están siendo estudiados continuamente, como los fullerenos, dadas sus magníficas propiedades nanométricas y cuyo interés fundamental reside en sus derivadas aplicaciones tecnológicas.

2.3.-Propiedades de los nanotubos de carbono

Las **principales propiedades de las nanopartículas** de carbono son comunes a todas ellas¹³. Las partículas de carbono tienen excelentes propiedades mecánicas y tribológicas, con alta dureza, resistencia mecánica, alta flexibilidad, etc. Además, poseen propiedades eléctricas, en concreto, los SWCNT, se ha calculado que poseen una capacidad de conducción mayor que la de cualquier material conocido¹⁴, son capaces de transportar la corriente, en una dirección concreta en el caso de las estructuras fibrilares, y tienen propiedades térmicas excelentes. Todo esto hace que se estén dedicando muchos esfuerzos por parte de industria y científicos para aprovechar al máximo sus propiedades. Por eso cada día son más las aplicaciones en las que se descubre que se pueden emplear los nanomateriales de carbono y son más los productos basados en nanopartículas que aparecen en el mercado.

Los nanotubos de carbono han demostrado que poseen propiedades mecánicas únicas con resistencias de hasta 120 GPa y rigideces del orden de 1 TPa, tanto para CNTs de paredes múltiples como de pared simple. Estas propiedades han desencadenado un gran interés en la posibilidad de incorporar nanotubos en matrices para formar materiales compuestos¹⁵.

Las propiedades de los nanotubos pueden cambiar según el tratamiento que se utilice, pudiendo presentarse como semiconductor o superconductor en determinados casos, teniendo en cuenta las características físicas de los CNT¹⁶.

En la mayoría de los casos, los nuevos nanocomposites con pequeños contenidos de CNT presentan una conductividad eléctrica superior a los polímeros puros en varios órdenes de magnitud¹⁷.

La presencia de nanotubos de carbono aumenta la conductividad eléctrica del nanocomposite considerablemente en relación a la conductividad de las matrices poliméricas, sin comprometer otras propiedades del polímero, tales como su bajo peso o sus propiedades físicas.

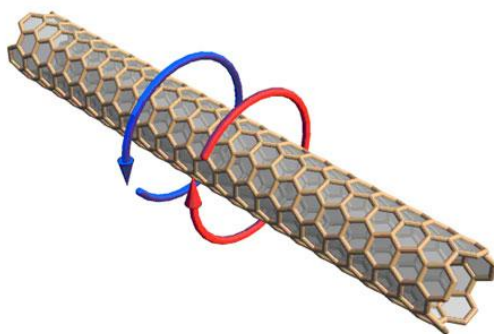


Figura 5. Electrones girando alrededor de un nanotubo¹⁸.

La conductividad eléctrica de estos nanocomposites depende en gran medida del tipo de polímero, del método de síntesis, del contenido de los nanotubos de carbono y de su distribución¹⁹.

En conclusión, la conductividad eléctrica de los nanotubos de carbono metálicos son casi perfectos en su dirección axial según estudios, sin embargo en otras direcciones se traduce en calentamiento de la pieza al paso de la corriente.

Los CNT combinan unas magníficas propiedades eléctricas, térmicas y mecánicas con una muy baja densidad (1,33–1,4 g/cm³ para nanotubos con estructura de pared simple) y a una escala nanométrica. Estas propiedades, y la gran variedad de aplicaciones potenciales derivadas de las mismas²⁰, son las responsables del interés en investigación por los CNTs.



3.- MATERIALES COMPUESTOS.

3.1.- Introducción a los materiales compuestos.

Son sistemas formados por combinaciones de varios componentes, que forman nuevos materiales con propiedades específicas diferentes a la de los constituyentes por separado. Del material compuesto podemos distinguir dos fases, *matriz* y fase *dispersa*.

Las propiedades de los materiales compuestos son función de las propiedades tanto físicas como internas. Con esta combinación de materiales se intenta encontrar la transferencia de propiedades de refuerzo a la matriz al añadir pequeñas cantidades de éste, sin perder las de ambos materiales por separado, dando lugar a materiales más eficientes.

3.2.- Tipos de materiales compuestos.

El proceso de producción de estos materiales compuestos cambia significativamente según el tipo de matriz, aquí observamos las más importantes.

En los **compuestos de matriz metálica (MMC)**, se mejora la resistencia del material y disminuye la tenacidad de la aleación. Costes de fabricación muy elevados y se dispone de poca experiencia de su comportamiento en servicio.

En los **compuestos de matriz cerámica (CMC)**, son muy complejos tanto en su comportamiento como en su producción industrial. El objetivo es disponer de un material cerámico con la innata resistencia térmica de los cerámicos, pero con un valor de tenacidad que permita su uso en aplicaciones estructurales.

Los **compuestos de matriz polimérica** son los mejor caracterizados y más utilizados en la industria. Se requiere todavía mejorar su fragilidad ante accidentes usuales de servicio (corrosión, impactos, etc.), sin degradar sus propiedades.²¹



Uno de los materiales compuestos constituidos de parte orgánica e inorgánica más usado es la resina epoxi. Este tipo de resinas poseen una excelente resistencia química, al calor y a la humedad y actúan eficazmente como adherentes. Sin embargo, las resinas epoxi debido a sus bajas propiedades mecánicas en términos de fragilidad, no pueden como el eléctrico o el estructural. Así, las partículas de sílice son comúnmente usadas como refuerzo de la matriz epoxi para disminuir el encogimiento durante el curado, disminuir los coeficientes de expansión térmica, mejorar la conductividad térmica y reunir los requisitos mecánicos apropiados.²²

Es importante elegir la resina adecuada para el requerimiento al que se la vaya a someter, ya que los parámetros de procesado y la temperatura de servicio que soportará el material estarán condicionados por dicha elección. Existen muchos tipos de resinas, pero una de las más importantes que forma parte de los materiales compuestos más avanzados es la resina epoxi.

En este apartado podemos encontrar dos tipos de matrices según el tipo de enlaces que tengan las moléculas, las *termoestables* y las *termoplásticas*.

En las termoestables, las cadenas de polímeros reaccionan entre sí con un adherente que forma moléculas más grandes en todas direcciones y con enlaces covalentes entre ellas. Poseen una resistencia química muy alta y esto las hace aptas en gran cantidad de aplicaciones. Algunos de estos polímeros termoestables son el poliéster, resinas epoxídicas, etc.

Por otro lado, tenemos los polímeros termoplásticos, en el que las moléculas están unidas por enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (fuerzas más débiles), que tienden a ser más maleables por acción del calor y endureciéndose al enfriar. Algunos ejemplos de estos polímeros son el polipropileno, poliamida y el que se utiliza en este proyecto el **polietileno**.

La particularidad de los materiales nanocompuestos o nanocomposites es que, al menos una de las fases dispersas de la matriz, tiene alguna de sus dimensiones de menos de 100 nm.²³

Las propiedades de los materiales en estas escalas varían notablemente de las encontradas en sus análogos no nanoestructurados. Es debido a esto que el control de las dimensiones en estos casos se consigue optar a gran cantidad de posibilidades en el desarrollo de materiales compuestos con propiedades nuevas²⁴. Dentro de los nanocompuestos, los de matriz polimérica son los que ofrecen mayor ligereza, menor coste y facilidad de procesado.



4.- INTRODUCCIÓN A LOS POLÍMEROS

Los **polímeros** son materiales de composición y estructura química simple, maleables en su mayoría sintéticos y orgánicos. Son moléculas lineales o ramificadas que están formadas por la repetición indefinida de monómeros que están compuestos básicamente de C, H, O, N.

Incluyen materiales diversos, plásticos, cauchos y adhesivos entre ellos. El proceso mediante el cual moléculas pequeñas se unen para formar estos materiales se conoce como *polimerización*. A menudo son utilizados como fibra y como matriz de materiales compuestos.

Llamamos *grado de polimerización* al número de veces que se repite el monómero para formar la macromolécula, en valor promedio. Para grados de polimerización muy bajos, se obtienen líquidos a temperatura ambiente (aceites sintéticos y ceras); al aumentar el grado de polimerización el producto será normalmente sólido a temperatura ambiente y aumenta su temperatura de fusión, hasta llegar a tamaños donde se estabiliza este valor, característico para cada polímero.²⁵

No todas las propiedades de los polímeros se derivan de la fuerza de esos enlaces primarios; las fuerzas de atracción intermoleculares, mucho más débiles, pero reversibles, justifican la mayor parte de las propiedades de los polímeros; al calentar el material estos enlaces se debilitan, permitiendo a las macromoléculas deslizarse unas sobre otras.

Este esquema estructural de largas moléculas lineales o ramificadas corresponde al grupo de polímeros que se conocen como *termoplásticos*. El procesado de este grupo de materiales se realiza calentando el material, hasta que se licue, y dejándolo enfriar con la forma deseada. Dado el bajo salto de temperaturas requerido, normalmente inferior a 200 °C, el proceso de fabricación se realiza con enorme rapidez, en tiempos cortos.

Existe otro tipo de polímeros que tienen estructura tridimensional, por ello, son productos resistentes y frágiles. Se caracterizan, a su vez, por su gran resistencia a las altas temperaturas debido a sus fuertes enlaces intermoleculares. Cuando se calienta un polímero de este tipo, sus moléculas no deslizan, a causa de sus fuertes enlaces intermoleculares. A estos plásticos, caracterizados por su alto punto de rotura y por su infusibilidad, siempre de estructura amorfa, se los denomina *termoestables*.²⁶

Se distinguen dos métodos de polimerización: **por adición y por condensación**.

En la *polimerización por adición*, el polímero es sintetizado por la adición de monómero insaturado a una cadena de crecimiento. Por este procedimiento se sintetiza el *poliestireno (PS)* que reúne interesantes propiedades como plásticos técnicos, son igualmente sintetizados por este procedimiento.

La polimerización vía radical se inicia debido a la presencia de moléculas distintas del monómero, llamadas iniciador, que con facilidad se descomponen formando radicales.

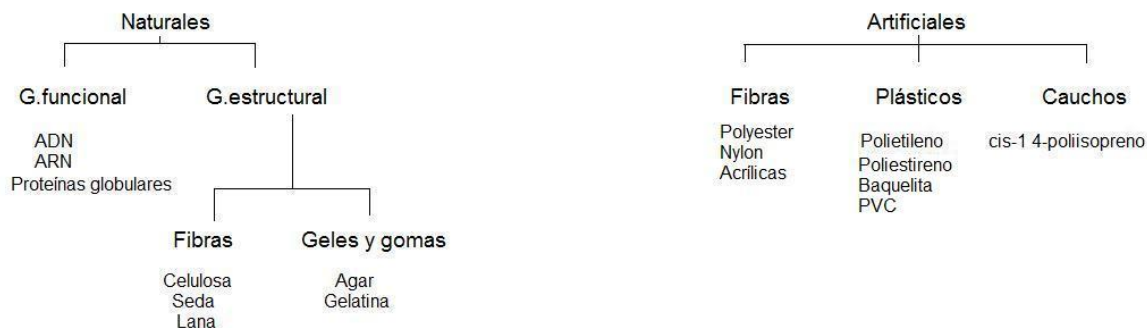
La concentración de iniciador y su velocidad de descomposición, dependiente de la temperatura, controlan la velocidad global de polimerización, y afectan inversamente a la longitud promedio de cadena.

La *polimerización por condensación* exige moléculas distintas, en proporción estequiométrica, que se combinan durante la polimerización, con o sin eliminación de subproducto, normalmente agua.

Los polímeros naturales como la seda, celulosa, el almidón o la goma provienen de algunas plantas y como imitación a estas, surgieron los polímeros artificiales.

Es uno de los materiales más abundantes y son utilizados en toda clase de tejidos y recubrimientos, herramientas, utensilios de cocina, neumáticos y multitud de piezas en el campo de la automoción.

Polímeros



²⁷Figura 6. Clasificación de los polímeros más comunes.

Estos polímeros son materiales ligeros resistentes a la corrosión, baja resistencia y rigidez, y no son adecuados a altas temperaturas. Son muy económicos y muy maleables por lo que es la principal razón de sus variados usos entre ellos la mejora de la resistencia o rendimiento a temperaturas elevadas. La mayoría también poseen muy buenas propiedades eléctricas y es frecuente ver polímeros como aislantes eléctricos (acetales) y otros materiales compuestos basados en polímero, tienen conductividad eléctrica útil. Estos materiales se conocen también por su alta resistencia a la corrosión y al ataque químico.



4.1- Gelatina

Con el desarrollo de la nanotecnología, hemos podido observar que los nanomateriales tienen diversas aplicaciones en distintas áreas (por ejemplo, la medicina, la industria química, diseño de materiales, y la electrónica).

Es aquí donde surge la necesidad de utilizar un polímero que modifique las propiedades físicas de este nanomaterial. La gelatina tiene una estructura de tipo “espiral aleatorio”, que permite su interacción con las nanopartículas.

Para una buena unión de los nanotubos de carbono que van a formar el material con el que trabajar, se necesita un compuesto que dé al scaffold formado por CNT una buena estabilidad mecánica para que pueda ser manipulado sin problemas. La gelatina cumple estas condiciones para este fin.

La gelatina es un biopolímero compuesto por aminoácidos actualmente muy utilizado en este tipo de proyectos debido a su gran abundancia, bajo costo, fácil manejo durante su procesamiento y accesibilidad en todo el mundo.

Es una proteína soluble en agua, obtenida a partir de colágeno en una hidrólisis ácida o básica dependiendo del grado de hidrólisis. Esta macromolécula se puede utilizar en gran cantidad de aplicaciones como un agente gelificante o dispersante. En medicina es muy utilizado como encapsulador y en las nuevas formulaciones de paquetes biodegradables.²⁸

La gelatina no posee fórmula química puesto que procede de la hidrólisis parcial irreversible del colágeno, su precursor insoluble. En el colágeno, la unidad básica está formada por tres cadenas de polipéptidos, enrolladas en forma de hélice y estabilizadas por uniones intramoleculares. Esto hace que el colágeno exhiba propiedades mecánicas únicas y forme la estructura del tejido conectivo de la piel, los tendones, los cartílagos y los huesos de los animales.

En cambio, la gelatina es un mal conductor de la electricidad, como material dieléctrico, puede ser utilizado como aislante eléctrico²⁹. En este caso actúa como dieléctrico entre los nanotubos de carbono y la consecuencia más notable es que las muestras pueden someterse a campos eléctricos externos y pueden establecer en él un campo eléctrico interno, a diferencia de los materiales aislantes, con los que puede confundirse.³⁰

Sin embargo, tienden a absorber gran cantidad de agua y tienen una alta humedad relativa por lo que es necesario congelar y liofilizar la matriz posteriormente, para eliminar toda cantidad de agua en el interior de la muestra y formar así la estructura porosa deseada.

La congelación a la que se somete la estructura da a nuestro scaffold una estructura amorfa, al ser una congelación homogénea y rápida y es en este sentido, donde la *microscopía electrónica de barrido (SEM)*, podría resultar útil a la hora de analizar el tamaño de los poros y ver si existe alguna relación entre el tamaño del poro y la proporción de nanotubos de carbono utilizados en las distintas muestras.

4.2.-Poliestireno (PS)

El poliestireno (PS) cuya estructura molecular se representa en la figura que se muestra a continuación, es un polímero termoplástico económico y resistente. Forma parte del grupo de los plásticos comerciales o de gran consumo utilizándose en aplicaciones donde prima el criterio económico como en envases para uso alimentario, juguetes, etc.

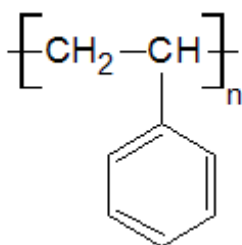


Figura 7. Estructura química del poliestireno.

El poliestireno se obtiene en el laboratorio por polimerización radical, polimerización aniónica o polimerización catiónica del estireno, pero industrialmente sólo tiene interés su polimerización radical.

A temperaturas de uso habituales, el poliestireno es un sólido amorfo, duro, resistente al agua y transparente, siendo fácilmente moldeable y barato, pero es poco resistente a la intemperie y se fractura fácilmente.

El poliestireno transmite el 90% de la luz visible y el 1% de la luz UV cercana y se comercializa como material transparente e incoloro.

En la tabla adjuntada en el anexo se pueden ver las propiedades del poliestireno.



A escala industrial, el poliestireno nace calentando el etilbenceno ($C_6H_5 - CH_2 - CH_3$) en presencia de un catalizador para dar lugar al estireno ($C_6H_5 - CH = CH_2$). La polimerización del estireno requiere la presencia de una pequeña cantidad de un iniciador, entre los que se encuentran los peróxidos, en nuestro caso el peróxido de benzoilo al 1% en peso, que opera rompiéndose para generar un radical libre. Este se une a una molécula de monómero, formando así otro radical libre más grande, que a su vez se une a otra molécula de monómero y así sucesivamente.

Una de las propiedades a analizar en este polímero es la transición vítrea del poliestireno, que ocurre en el intervalo de 74°C a 105°C, pero la temperatura máxima de uso depende de la existencia de tensiones residuales en la pieza que se crean con enfriamientos rápidos y dependen por lo tanto, de la historia térmica del producto³¹. En ausencia de dichas tensiones internas, la temperatura límite de uso del poliestireno llega hasta 94°C pero esta temperatura disminuye a medida que aumentan las tensiones internas o los esfuerzos externos a los que se somete la pieza³².

En torno a este rango de temperaturas el poliestireno puede ser moldeado por compresión, inyección, extrusión, transferencia y formación de lámina sin ningún problema. Fuera de este rango, al someter el poliestireno a esfuerzos externos a la temperatura, no se deforma, pero el material se agrieta en dirección al esfuerzo.

El poliestireno no es una barrera frente a los gases y la humedad, pero su permeabilidad es baja y en consecuencia se emplea en envoltorios para alimentos que deben ser protegidos de la pérdida o ganancia de humedad, oxidación y la pérdida de aromas. Tiene muy baja conductividad eléctrica (típicamente de $10^{-16} \text{ s} \cdot \text{m}^{-1}$), es decir, es un aislante.³³ Por sus propiedades suele usarse en las instalaciones de alta frecuencia³⁴

5.- APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO.

El apantallamiento electromagnético se puede definir como la reducción de energía electromagnética que se produce debido a la colocación de un material entre dos superficies del espacio.

Cuando una onda llega a la superficie, pueden ocurrir tres propiedades: absorción, reflexión y transmisión.

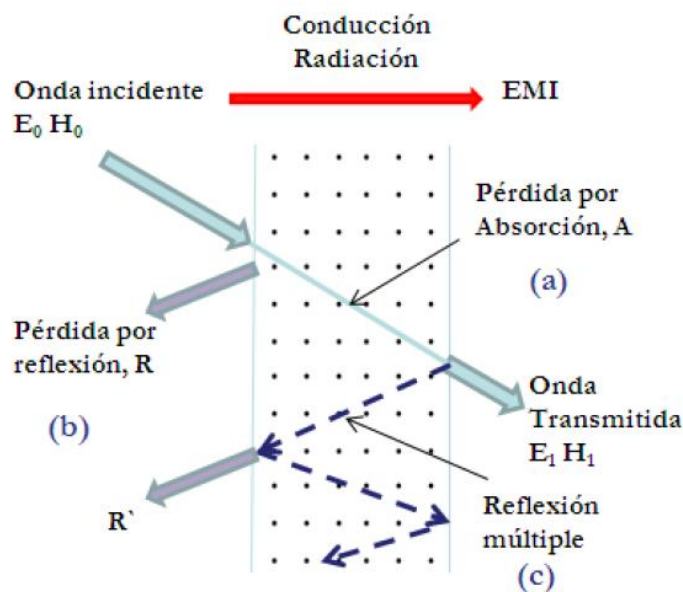


Figura 8. Mecanismos de apantallamiento electromagnético.

En primer lugar, la *reflexión*, al igual que en la óptica, al incidir una onda electromagnética, parte de esta, se pierde y es devuelta al exterior.

La absorción, es la parte de la onda que traspasa la superficie del material y es de mayor valor, si contiene electrones que puedan interactuar con el campo magnético incidente. Es por esto que está directamente relacionado con la conductividad eléctrica (σ_r) y la permeabilidad magnética relativa (μ_r) del material, e inversamente proporcional a la frecuencia de la onda.



Cuando una onda electromagnética cruza una superficie, la amplitud disminuye considerablemente debido a las corrientes inducidas en el material apantallante. Son las conocidas pérdidas por efecto Joule, que provoca que el material disipe esta energía en forma de calor.

El mecanismo de reflexión múltiple se produce cuando la reflexión de la onda en las diferentes superficies del material está expuesto a la radiación.

Gracias al analizador de redes de dos puertos que utilizamos en este proyecto, podemos realizar un estudio de nuestras piezas frente a ondas electromagnéticas, analizando cómo reacciona ante ondas desde ambos puertos y conocer las pérdidas absorbidas, reflejadas y transmitidas y a su vez la eficiencia del apantallamiento electromagnético.

La ecuación siguiente engloba todos los términos.

$$SE_T = 20 \cdot \log \frac{\eta_0}{4 \cdot \eta_s} + 20 \cdot \log \frac{2d}{\delta} + 20 \cdot \log 1 - \exp \frac{2d}{\delta} \quad (1)$$

El primer término de esta ecuación hace referencia a las pérdidas por reflexión de la onda incidente, dependiente únicamente de las impedancias, mientras que el resto de la ecuación depende de los espesores del material de la muestra y donde se produce la reflexión. El último término de la ecuación (1) se puede despreciar en los casos en los que el espesor del material es mucho mayor en comparación al espesor del material sobre el que incide la onda. Se analizan las variables:

η_0 = Impedancia del aire

η_s =Impedancia del material

d = espesor de nuestra muestra.

δ =espesor del material donde se produce la reflexión, dependiente de la frecuencia(f), la permitividad magnética(μ) y la conductividad eléctrica (σ) según la siguiente expresión:

$$\delta = \pi f \mu \sigma^{-1} \quad (2)$$

En función de la conductividad σ y la permitividad eléctrica μ , la primera ecuación analizada queda así³⁵:

$$SE_T = SE_R + SE_A = 39,5 + 10 \log \frac{\sigma}{2\pi f \mu} + 8,7d \cdot \frac{1}{\pi f \mu \sigma} \quad (3)$$



En la que tenemos que el término correspondiente a las pérdidas por reflexión depende del cociente $\frac{\sigma}{\mu}$ y el correspondiente a las pérdidas por absorción depende del producto $\sigma \cdot \mu$ y del espesor de la muestra.

Los datos obtenidos en las gráficas, provienen de los parámetros de dispersión sacados del analizador de redes Agilent ENA Network analyzer (E5071): S_{11}, S_{12}, S_{21} y S_{22} , cuya relación entre potencias obtenidas y estos parámetros de dispersión viene dada por la ecuación (4):

$$SE_T = 10 \log \cdot \frac{P_1}{P_T} = 10 \cdot \log \frac{1}{S_{21}^2} \quad (4)$$

$$SE_R = 10 \log \cdot \frac{P_1}{P_R - P_T} = 10 \cdot \log \frac{1}{1 - S_{11}^2} \quad (5)$$

$$SE_R = 10 \log \cdot \frac{P_1 - P_R}{P_T} = 10 \cdot \log \frac{1 - S_{11}^2}{S_{21}^2} \quad (6)$$

Conociendo estos dos parámetros de dispersión S_{11}^2 y S_{21}^2 , podemos obtener los valores de la eficiencia global de apantallamiento electromagnético como se observa en las ecuaciones 4,5 y 6.

Los materiales altamente conductores, son excelentes materiales para la reflexión, mientras los materiales magnéticos blandos son excelentes para la absorción de radiación electromagnética debido a su alta permeabilidad.³⁶

Es éste el motivo por el cual hemos utilizado un composite en base a nanotubos de carbono, ya que son muy buenos conductores, y debe ser capaz de reflejar o absorber la radiación electromagnética, en otras palabras, que sea buen apantallante magnético y que no tenga pérdidas de transmisión.

6.- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.

6.1.- Oxidación de los nanotubos de carbono.

Los nanotubos de carbono presentan dificultad a ser dispersados en agua y disolventes orgánicos, es por ello que en este caso, se llevó a cabo usando un proceso de dispersión de los nanotubos inmersos en H_2O_2 con luz ultravioleta a una temperatura de 70°C. La razón de utilizar este método es porque es un proceso de dispersión es que es menos agresivo respecto a otros, que pueden provocar con facilidad la ruptura de los nanotubos de carbono.

El tratamiento de las distintas muestras se realizó a razón de 100 ml de H_2O_2 . por gramo de CNT manteniendo esta disolución durante 15 minutos en el generador con la lámpara de luz ultravioleta.

Una vez realizado el tratamiento oxidativo, debemos filtrar el agua oxigenada para obtener los tubos oxidados de carbono que necesitamos para trabajar las distintas muestras futuras, para ello utilizamos un filtro de 45 μm .



Figura 9. Filtros utilizados para la filtración del agua oxigenada y los CNT.

Con agua destilada vamos eliminando toda el agua oxigenada tanto del recipiente en el que ha permanecido la mezcla como el recipiente en el cual filtramos la mezcla.

Dejamos los tubos resultantes en la bomba de vacío para que se evapore el agua que pueda quedar y se mantiene en ahí durante ¾ días.



Con el tratamiento oxidativo, se consigue la posibilidad de formar enlaces polares y así poder disolverlos en agua consiguiendo formar en las paredes de los nanotubos grupos funcionales que contienen oxígeno (C=O, COOH y OH). De esta manera se eleva la carga negativa superficial de los nanotubos, favoreciendo su solubilidad en medios polares³⁷ y así, tener la dispersión homogénea deseada.

6.2.- Preparación del scaffold.

En este apartado, se ven los distintos pasos para realizar las distintas muestras que se han trabajado.

Las propiedades del nanocomposite van a depender no sólo de la naturaleza y propiedades de los materiales de partida, sino también de la forma en la que se mezclan. El proceso de fabricación del nanocomposite es de gran importancia ya que de él va a depender el estado de dispersión de la nanofase en el material y por tanto la repartición de la zona interfacial en el seno del material, su morfología y su regularidad.

En un principio, se realizó hasta el 5 % de CNT con el 2% de gelatina, sin embargo, y con los resultados obtenidos, se decidió por eliminar en las pruebas de apantallamiento electromagnético y que se analizarán más adelante, la muestra del 1% de CNT y añadimos una del 6% de CNT.

Una vez mezclados en la bañera de ultrasonidos y agitación mecánica a ritmos bajos, para evitar la ruptura de los nanotubos, se colocan a 70 °C durante una hora y otra hora a temperatura ambiente, para que así, gelidifiquen las muestras.

Para quitar las burbujas de aire que puedan quedar dentro se pueden introducir en la cámara de vacío.

Se colocan en la nevera las muestras durante 24 horas y una vez sacadas se observa que se ha formado el gel.

De la nevera, lo pasamos al congelador durante 48 horas a una temperatura de unos -20° y una vez se han congelado los tubos, los introducimos en la liofilizadora.



6.2.1.- Entrecruzamiento con DGEBA al 0'5%.DGEBA (dietilen-glicol-butyl-éter-acetato) en acetona.

Para mejorar la estabilidad se entrecruzan las muestras en una disolución de DGEBA disuelto en acetona, formando así una matriz polimérica bifásica.

Después de realizar la regla de tres y determinar las proporciones de DGEBA y de acetona, nos disponemos a entrecruzarlos.

Se mezcla y disuelve el acetona con el DGEBA con ayuda del imán y el agitador magnético durante un par de minutos puesto que el DGEBA, previamente en el congelador, pase a estado lo más líquido posible, ya que tiene una forma muy densa.

Una vez disuelta la mezcla, podemos introducir un trozo de nuestras muestras de de CNT, de la liofilizadora que se encuentra a -50°C y a muy baja presión.

Nuestra muestra flota sobre la disolución de acetona con DGEBA, por lo que la introducimos en la bomba de vacío y así se introduzca en su mayoría en la disolución perdiendo oxígeno.

Finalmente, se deja reposar durante 24 horas a temperatura ambiente.

Sacamos nuestra pieza de la disolución de acetona y DGEBA, y la metemos en un vial y para que se seque, dejándola 48 horas en la bomba de vacío y así poder trabajar con nuestra pieza y hacer posteriormente el estudio de estructuras por SEM.

6.2.2.- Preparación de composites CNT/poliestireno.

El scaffold tiene una estructura esponjosa, muy frágil para poder trabajar con ella, por lo que es necesario infiltrarla en un polímero que tenga propiedades mecánicas mejores. El poliestireno se infiltrará en los poros de nuestras muestras formando un composite más rígido y estable.



6.2.3.- Infiltración del PS (Poliestireno)

Para estudiar la temperatura de transición vítrea de estas muestras, necesitamos infiltrar el composite que mejore las propiedades mecánicas de las muestras tales como la elasticidad, la resistencia al ataque químico, y las resistencias mecánicas, térmicas, eléctricas con una menor densidad.

Para ello, lo ideal es un polímero termoplástico. En estos polímeros las fuerzas intermoleculares son muy débiles y al aumentar la temperatura de la muestra, las cadenas de radicales pueden moverse unas en relación a otras y el polímero puede moldearse. Al enfriarse, vuelven a ordenarse las cadenas. El polímero termoplástico que utilizamos es el *poliestireno*.

En el laboratorio, se polimeriza el estireno en presencia del peróxido de benzoilo al 1% en peso. Obtenemos una disolución mediante un proceso de dispersión con el imán en el agitador magnético. De ahí, calentamos durante 24 horas en la bañera de aceite a una temperatura uniforme de 80°C para obtener una pieza con una rigidez considerable con la que poder trabajar y estudiar la temperatura de transición vítrea de este material en comparación de este material en presencia de las muestras de nanotubos de carbono de distintos porcentajes en peso.

Se preparan los viales con Frekote 44-NC³⁸ (Agente desmoldeante Semi-permanente), para que no se quede adherida nuestra muestra entrecruzada con DGEBA en el vial, para ello se echa una pequeña muestra de este polímero y lo esparcimos por todas las paredes del vidrio. Posteriormente se introduce en el horno durante 20-30 minutos para evitar que la muestra quede adherida.

Una vez obtenidos los viales, se realiza la relación para que la mezcla sea estequiométrica anteriormente explicada para nuestras muestras de masa de CNT, intentando aproximar los valores reales con los teóricos.

Se introducen después de ser mezclados y se remueve con una paleta durante una hora en el horno a 90 °C, y hacemos un post-curado de otra hora a 120°C.



El paso siguiente será mecanizar las muestras para así poderlas utilizar en el analizador de redes, que sólo admite piezas de un diámetro exterior e interior determinados para su estudio.



Figura 10. Piezas mecanizadas con un diámetro exterior e interior exactos para introducir en el analizador de redes.

Las medidas de las piezas se ajustaron a un diámetro interior de 3,05 mm. y un diámetro exterior de alrededor de los 7 mm. Y así conseguimos las piezas para realizar el estudio de propiedades eléctricas y apantallamiento electromagnético.

7.- MATERIALES Y EQUIPOS

Se recopila la caracterización de los materiales empleados y las muestras preparadas, y se comentan los resultados obtenidos.

7.1.- Equipo de conformado del material

7.1.1-Liofilizador

Para explicar correctamente la utilidad de este equipo se debe definir el proceso de *liofilización*, el cual se congela una muestra y posteriormente pasa a una cámara de vacío para sublimar y eliminar el agua que tenga la muestra. De esta forma, el agua pasa del estado sólido, al gaseoso sin pasar por el estado líquido. Para acelerar este proceso, se utilizan ciclos de congelación-separación con los que se consigue eliminar el total de agua contenida en la muestra pero preservando la estructura molecular de la sustancia liofilizada.

Se utiliza principalmente en la industria alimentaria para conservar alimentos y en fármacos para mejor el transporte de ciertos productos. Este aparato es bastante costoso y el proceso lento si se compara con procesos tradicionales pero la calidad es muy superior.

El liofilizador que se usó fue tipo LABCONCO de la casa Hucoa-Erlöss.



Figura 11. Liofilizadora LABCONCO de la casa Hucoa-Erlöss.



Este proceso se desarrolló en los años 50, cuando la civilización inca en los Andes, dejaban que los alimentos se congelasen por la acción del frío y los primeros rayos de sol por la mañana y todo ello a muy baja presión (alrededor de 0.006 atm), conseguían que el agua se sublimara, tratándose así de una liofilización natural.



Figura 12. Imagen que muestra las bajas temperaturas y presiones a las que deben encontrar los composites.

7.2. Técnicas de caracterización

7.2.1. Difracción de rayos X.

Esta técnica se basa en el fenómeno de dispersión de una radiación de alta energía incidente sobre la muestra. Parte de esta radiación se desvía de su dirección inicial por interacción con la muestra. Este haz de rayos X, tiene información acerca del tipo de átomos encontrados a su paso.

Se usó la ley de Bragg (7) para conocer la distancia interplanar (d), en función del ángulo de difracción (θ).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (7)$$

El equipo utilizado fue Philips X'Pert, un difractómetro automático con radiación $K\alpha$ cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Las condiciones de trabajo fueron a 40 kV y 40 mA, con rango de muestreo 2θ variable de 10° a 90° .

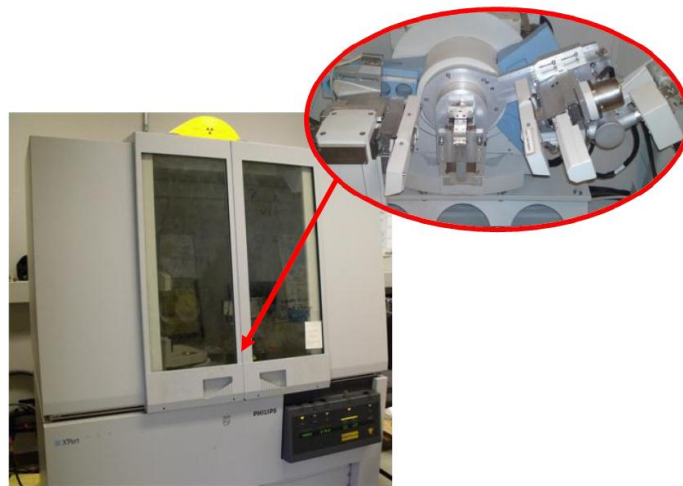


Figura 13. Difractómetro automático Philips X'Pert.

7.2.2-SEM (Microscopia Electrónica de Barrido).

Una vez realizado el entrecruzamiento que se ha descrito anteriormente, se tiene la necesidad de comparar los distintos comportamientos entre las distintas muestras y ver similitudes y cómo cambia según el porcentaje de nanotubos de carbono. A simple vista, se observa cómo las de mayor masa de CNT tienen un color más oscuro. Esto a grandes rasgos, puede ser debido a una incorrecta dispersión y es por esto por lo que debemos realizar un microanálisis para ver cómo afecta a la estructura interna y para ello utilizamos la **microscopia electrónica de barrido**.

En este apartado se explica las funciones más representativas del SEM (*Scanning Electron Microscopic*) .

El equipo utilizado en el laboratorio fue el Philips XL30, en el cuál todas las medidas fueron tomadas con un voltaje de aceleración de 10 kV.



Figura 14. SEM (Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.

Es una técnica versátil que se utiliza en muchos laboratorios industriales, así como en investigación y desarrollo.

Su funcionamiento tiene su origen en el uso de electrones en vez de luz para formar una imagen. Este equipo está compuesto de un hilo que genera un haz de electrones con el que se ilumina la muestra a analizar y con distintos detectores, se obtienen los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma que crea una imagen con las características superficiales de la muestra, pudiendo observar con claridad las formas, texturas y composición química de los constituyentes.³⁹

En nuestro caso, se tuvo algunas complicaciones en el momento de mostrar las imágenes y esta es la causa por la cual se tuvo que barajar una posibilidad alternativa que nos ayudara en la correcta visión de nuestras muestras.

Se tiene la necesidad de recubrir ligeramente las muestras de algún material conductor que permitiese que los detectores tuvieran una mayor capacidad de localizar los electrones para crear una imagen más nítida.



Figura 15. Recubridor Polarion SC7610 SPUTTER COATER.

Recubrimiento de las muestras en oro para mejorar la conductividad y poder ver con más exactitud en el SEM (Scanning Electron Microscopic). Su funcionamiento consta esquemáticamente así:

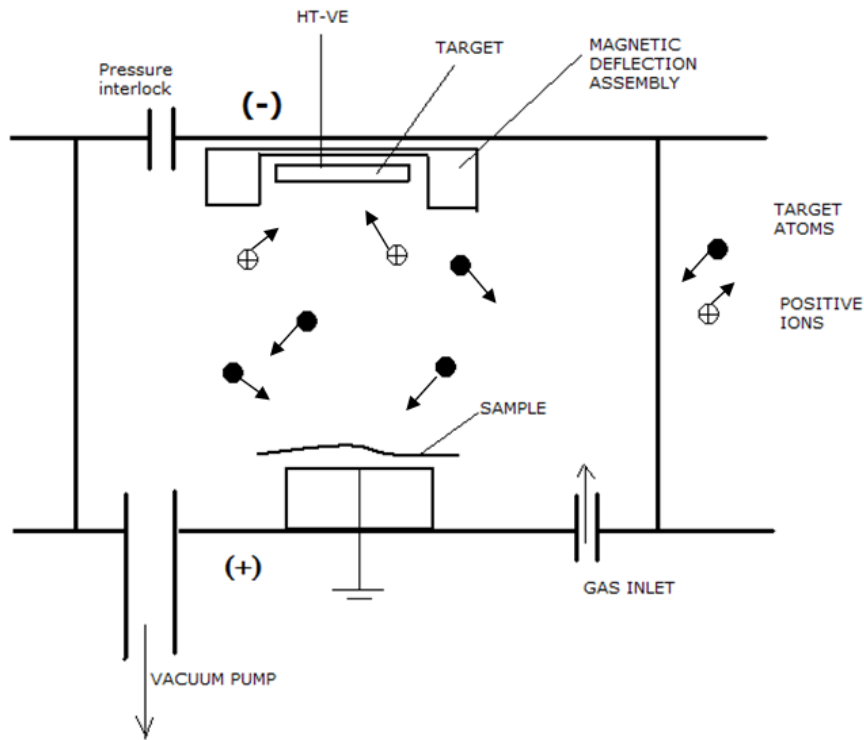


Figura 16. Esquema del funcionamiento del recubridor Polaron SC7610 SPUTTER COATER.

La ecuación por la que se rige el funcionamiento de este aparato es la siguiente:

Donde $d(\text{\AA}) = K \cdot I \cdot V \cdot t$

$d(\text{\AA})$ grosor de capa depositada

$$K \left\{ \begin{array}{l} \text{en Ar } k = 0.17 \\ \text{en Air } k = 0.07 \end{array} \right\} \text{ Tarjeta delta}$$

I = Corriente en mA.

V = Voltaje aplicado, en kV (1 kV)



T = tiempo de recubrimiento, en s.

$$d = 0.17 \times 18 \times 1 \times 120 = 367 \text{ \AA} = 3 \frac{\text{\AA}}{\text{s}}$$

Se realizan dos series de recubrimiento de 3 minutos a 20 mA.

Después de este proceso el SEM muestra sin problemas las texturas y formas deseadas.

7.2.3-Analizador de redes.

El equipo utilizado para medir la capacidad de apantallamiento electromagnético y la conductividad en las muestras es un analizador de redes de dos puertos unidos por una cable cuyo interior consta de una línea coaxial de 7 mm. de diámetro, siendo el modelo Agilent ENA Network analyzer (E5071). Debido a esta línea coaxial de esta exacta medida se han tenido que mecanizar las muestras para este estudio. Analiza el rango de frecuencias de 100 MHz a 18 GHz, sin embargo, nosotros estudiaremos las frecuencias del rango de las microondas, es decir, desde 500 MHz a 18 GHz.



Figura 17. Monitor Agilent ENA Network analyzer (E5071).

Este aparato permite examinar las propiedades relacionadas con la reflexión, refracción y transmisión de señales eléctricas. Su funcionamiento consta de una potencia que incide sobre la muestra, de la cuál parte será absorbida por la muestra, parte reflectada y parte transmitida. En la unión de dichos puertos, el dispositivo en cuyo interior se introduce la muestra, está compuesto de una línea de aire que se usará para medir la conducción a través de nuestra muestra.

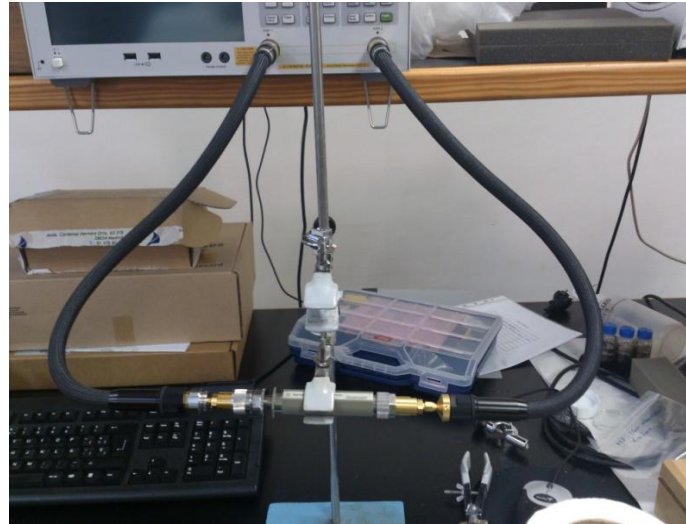


Figura 18 .Dos puertos unidos por la pieza cuyo interior se encuentra el cable coaxial de 7mm. de diámetro con la pieza estudiada por el analizador de redes Agilent ENA Network analyzer (E5071).

Este estudio parte de la necesidad de buscar composites basados en nanotubos de carbono que disminuyan el campo electromagnético en su interior y tengan una alta conductividad.

7.2.4-DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

La calorimetría diferencial de barrido (del inglés: Differential Scanning Calorimetry o DSC) es una técnica experimental que permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante durante un tiempo determinado o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante dentro de un intervalo de temperaturas.

Se trabaja la técnica de calorimetría diferencial de barrido para estudiar las transiciones térmicas o la temperatura a la cual el material cambia de estado y cambia de propiedades físicas. Más concretamente, analizamos la temperatura de transición vítrea, o temperatura a la cual un sistema pasa de un estado rígido a otro más viscoso o maleable.



Preparación de scaffolds de nanotubos de carbono
para su aplicación como apantallantes electromagnéticos.
Departamento de Ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química.
Universidad Carlos III de Madrid



Figura 19 . Diamond DSC de Perkin Elmer.

El equipo empleado fue Diamond DSC de Perkin Elmer (Figura 2) donde se observó el punto en el que la muestra cambia de que tiene lugar entre la muestra y un material de referencia.



Figura 20. Interior Diamond DSC.

El barrido de temperaturas en todos los casos se realizó de 40°C a 150°C a una velocidad de 10°C/min.

La técnica de calorimetría de barrido diferencial mide la diferencia entre dos muestras del flujo de calor. Una de ellas, con el crisol vacío de referencia y en el otro nuestra muestra a analizar. Los crisoles que utilizamos están fabricados de una aleación de platino-iridio.

En nuestro caso se determinan transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea ***T_g***, o la temperatura de fusión ***T_f***. El resultado del DSC es una curva del flujo calorífico frente a la temperatura o frente al tiempo en el que se observan los efectos térmicos de las reacciones que exhibe la muestra.

Para preparar los crisoles se introduce en uno alrededor de 15 mg. de la muestra y otra vacía (la de referencia). Ambas deben estar selladas con una tapa de aluminio para evitar la dilatación o descomposición de la muestra. Para ello se utiliza este aparato que permite poder tener las muestras preparadas para su uso en el DSC.



Figura 21. Prensadora utilizada para cerrar los crisoles utilizados.

Acoplado al calorímetro se tiene un ordenador que mediante un software permite controlar el proceso de medida, el almacenamiento de datos y la representación gráfica en tiempo real. Además, este ordenador permite la salida y el análisis de los datos a través de un trazador de gráficos.

Para las evaluaciones fue necesario proveer al calorímetro de un circuito de nitrógeno, como gas de purga, cuya finalidad es mantener seca tanto la atmósfera que rodea al calorímetro como su interior, lo que permite una mejor estabilización de la temperatura de comienzo.

Existen dos posibles ensayos a realizar mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, los *ensayos isotermos* y los *ensayos dinámicos*. Este último será el que se ha realizado y consiste en procesos en los que la muestra se somete a calentamientos y enfriamientos constantes y se obtiene la variación de flujo de calor en función de la temperatura.

A temperaturas suficientemente bajas todos los polímeros son sólidos rígidos y duros; si la temperatura aumenta, cada polímero puede obtener la energía térmica necesaria para que sus cadenas puedan moverse libremente con lo cual el polímero se comporta como un líquido viscoso.

El proceso que se ha estudiado consiste en la representación de la capacidad calorífica frente a la temperatura. Al calentar un sólido amorfo se produce un cambio en la pendiente del volumen o la entalpía en la zona de la transición vítrea. Aquí es donde se observa una discontinuidad de estas propiedades frente a la temperatura en la zona de la transición vítrea. Un ejemplo de esta discontinuidad se ve reflejado en la siguiente gráfica, en la que se observa claramente el punto en el que el polímero cambia sus propiedades a cierta temperatura.

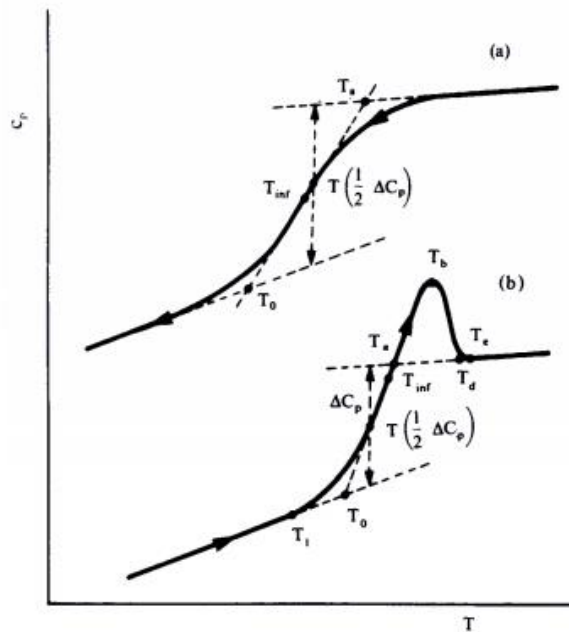


Figura 22. Curvas de DSC durante la transición vítrea. A) Enfriamiento; b) calentamiento.⁴⁰

Como puede deducirse de la figura, es posible definir la temperatura de transición vítrea de varias formas. Las más comunes son:

1. **T_0** : Punto de corte de la línea extrapolada desde la zona vítrea con la bisectriz de la transición trazada por su punto medio.
2. **$T(1/2 \Delta C_p)$** : Temperatura correspondiente a la mitad del incremento en el calor específico durante la transición.
3. **T_{inf}** : Temperatura del punto de inflexión del termograma.

El criterio elegido para evaluar la T_g fue el de la media altura del incremento de la capacidad calorífica notado **$(1/2 \Delta C_p)$** , que corresponde como hemos mencionado al punto de la curva donde el cambio del calor específico es la mitad de la transición completa.⁴¹

A continuación se exponen los factores que afectan a la transición vítrea ya que dependen de la energía térmica disponible en un determinado sistema o el movimiento de las cadenas poliméricas de la muestra. Los más importantes son:

- **Flexibilidad de la cadena**. Es una medida de la posibilidad de una cadena para moverse o girar sobre sus enlaces químicos de forma que un polímero con una cadena flexible



presentara una Tg baja, mientras que un polímero con una cadena rígida presentará una Tg alta.

- *Factores estéticos*, este efecto se produce cuando grupos adicionales se encuentran como sustituyentes de la cadena principal. Si estos grupos impiden la libre rotación de la cadena se origina un aumento en el valor de Tg, este efecto se acentúa cuando aumenta el tamaño del grupo adicionado. Sumado al tamaño se encuentra la polaridad así como la flexibilidad adicional que tenga el grupo adicionado.
- *Efectos configuracionales*, en los que la tacticidad en ciertos sustituyentes metil alteran la flexibilidad de la cadena y en consecuencia el valor de Tg.
- *Entrecruzamiento*. La introducción de entrecruzamiento en un polímero ocasiona un aumento de la densidad del mismo; se origina una disminución de la movilidad y en consecuencia un aumento en la Tg.
- *Masa molecular*. El valor de Tg se ha visto que es función de la longitud de la cadena del polímero. Para polímeros con altas masas moleculares la Tg permanece prácticamente constante, pero cuando la masa molecular disminuye, la Tg también disminuye.⁴²



8. RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.1. Caracterización de materiales.

8.1.1.- DRX

Esta técnica se utilizó para confirmar que los nanotubos ya oxidados, mantienen la estructura cristalina propia de los nanotubos de carbono iniciales.

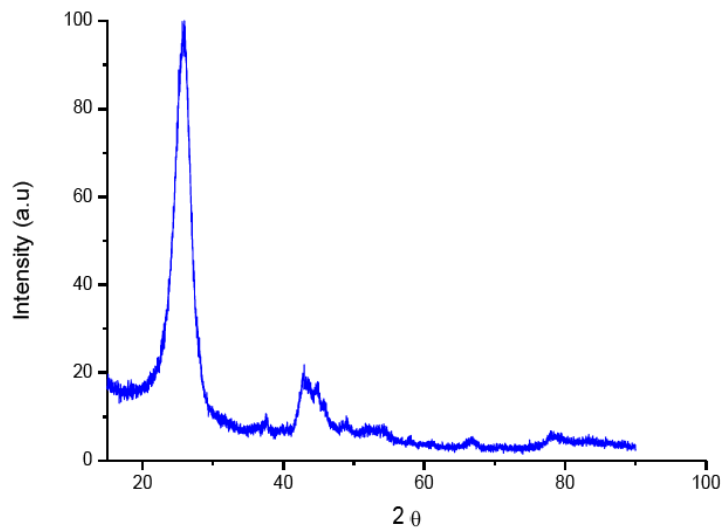


Figura 23. Difractograma de rayos X de los nanotubos de carbono oxidados.

En el difractograma se muestran dos curvas abruptas, los cuales se pueden referenciar a los planos (0 0 2) y (1 0 1), del grafito hexagonal respectivamente.

Se aprecian otros pequeños picos, de baja intensidad, que corresponden a la magnenita (Fe_2O_3). Esta presencia de hierro en los nanotubos de carbono se deben a pequeñas partículas restantes del catalizador que se utilizó para su síntesis.

8.1.2.-DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido)

Con este proceso realizamos la caracterización del polímero utilizado. En esta técnica se calculó la Tg (temperatura de transición vítrea) de nuestras muestras infiltradas en poliestireno, y también se analizó el poliestireno sin infiltrar para observar qué cambios se producían en la Tg.

Se realizaron dos procesos continuos de calentamiento y enfriamiento de 40°C a 150°C a una velocidad de 10°C/min. El primer proceso tiene el objetivo de eliminar la memoria del polímero y es el segundo calentamiento, el que sirve para medir la temperatura de transición vítrea que se busca.

Para obtener dicho punto representamos el segundo calentamiento de las muestras en una gráfica compuesta del flujo de calor ΔEc [J/g. °C] en el eje vertical y la temperatura T(°C), en el eje horizontal.

Estos son los resultados que se han obtenido.

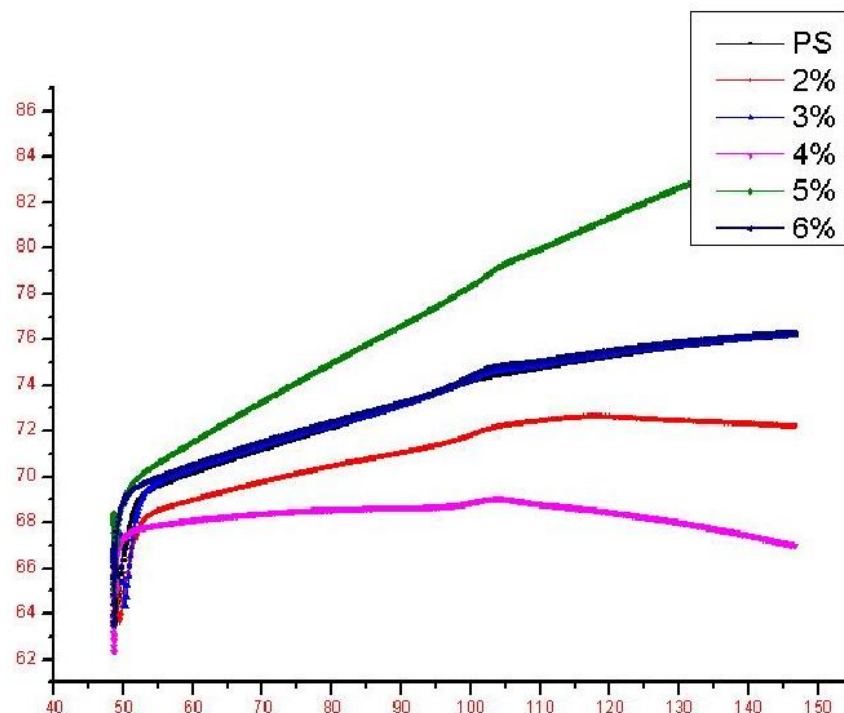


Figura 24. Gráfica obtenida de OriginPro8 de la prueba realizada en DSC.



Las temperaturas de transición vítrea que se han obtenido en el DSC han sido las siguientes:

Muestras	PS	2%	3%	4%	5%	6%
T _g [°C]	98,38	100,92	100,88	100,48	101,71	102,81
ΔE _c [J/g·°C]	0,053	0,235	0,42	0,167	0,378	0,415

Tabla 2. Resultados obtenidos de DSC (Differential Scanning Calorimetry)

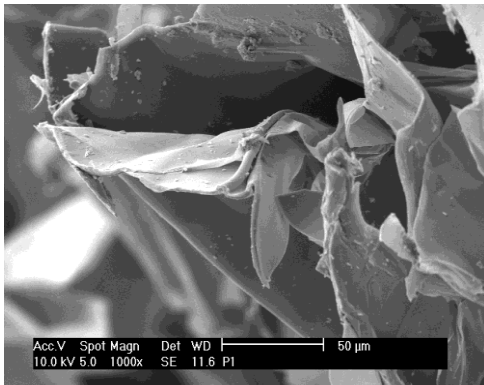
Se pueden deducir de estos resultados que prácticamente no varía la temperatura de transición vítrea del poliestireno entrecruzado con las muestras de nanotubos de carbono. Sin embargo, existe un incremento considerable en el flujo de calor alcanzado y esto se traduce en una energía necesaria muy superior para elevar la temperatura por gramo de este material.

8.2. Caracterización de los composites.

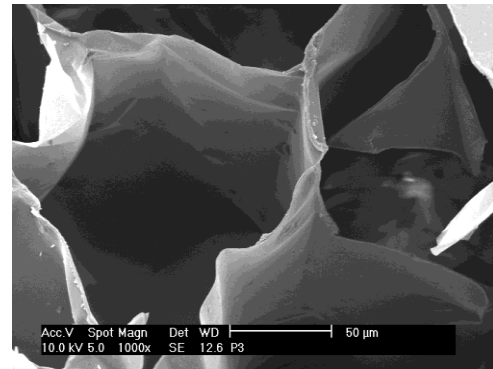
8.2.1-SEM (Scanning Electron Microscopy)

Como se ha explicado anteriormente, con esta técnica, se puede apreciar las diferencias estructurales de las muestras analizadas y ver las diferencias significativas según la proporción de nanotubos de carbono que contengan.

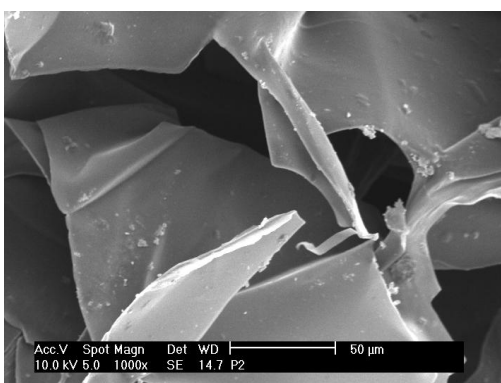
A continuación, se muestran las distintas imágenes SEM, de las muestras reforzadas con un 2% de gelatina, con el mismo aumento y así ver diferencias entre ellas.



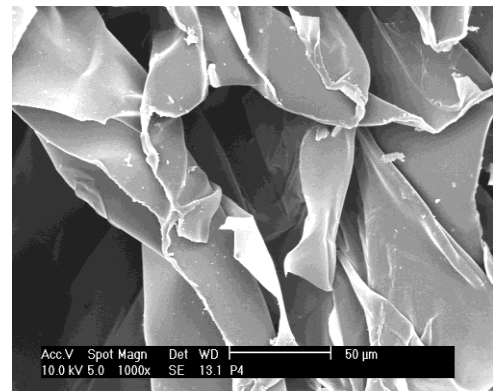
Muestra 1% CNT, 2% gelatina.



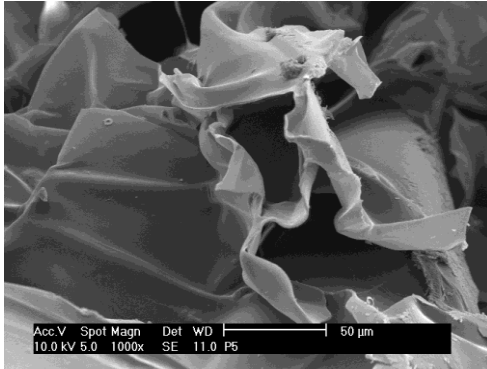
Muestra 3% CNT, 2% gelatina.



Muestra 2% CNT, 2% gelatina.



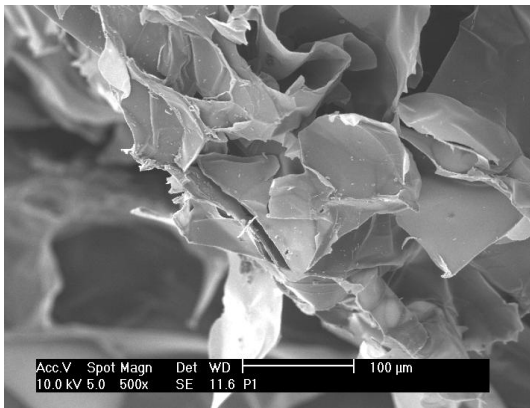
Muestra 4% CNT, 2% gelatina



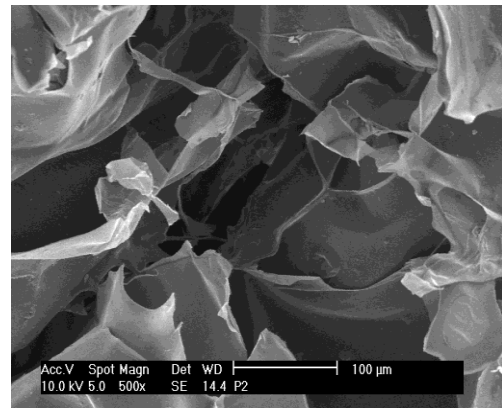
Muestra 5% CNT, 2% gelatina

Figura 25. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 50μm.

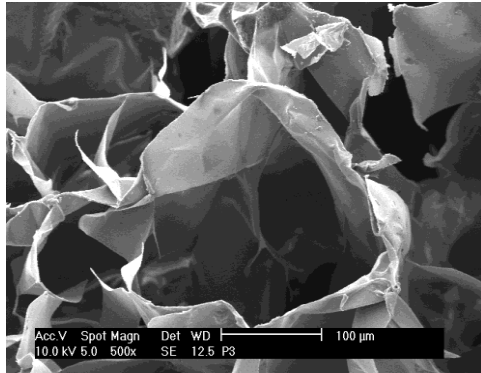
En cuanto al análisis de todas las muestras en este único aumento, podemos apreciar una correcta distribución homogénea de los nanotubos de carbono y la gelatina. Sin embargo, ya podemos distinguir distintos tamaños de poros a medida que aumentamos la concentración de nanotubos de carbono en las muestras.



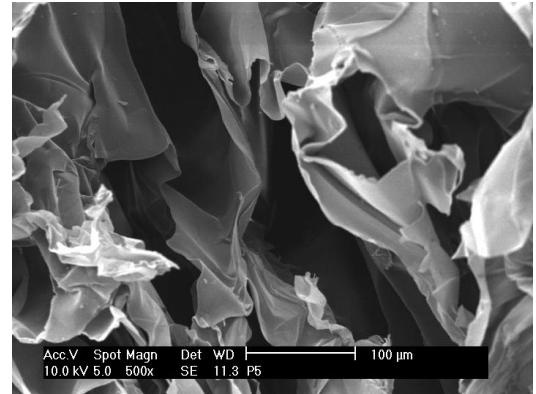
Muestra 1% CNT, 2% gelatina.



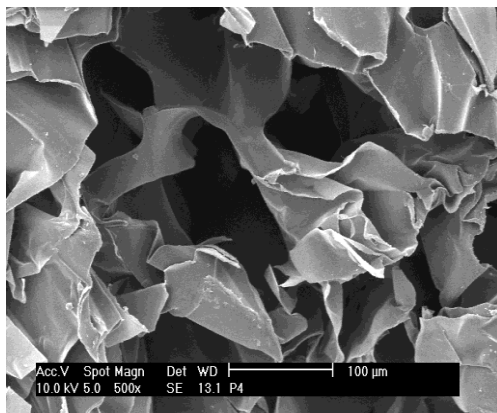
Muestra 2% CNT, 2% gelatina.



Muestra 3% CNT, 2% gelatina.



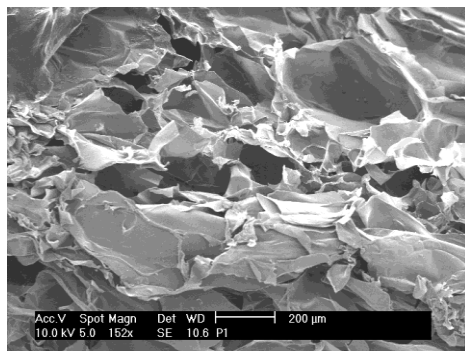
Muestra 5% CNT, 2% gelatina.



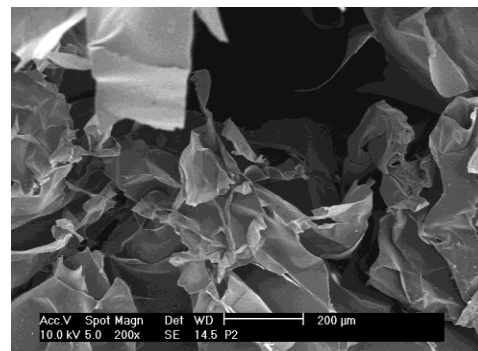
Muestra 4% CNT, 2% gelatina.

Figura 26. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 100μm.

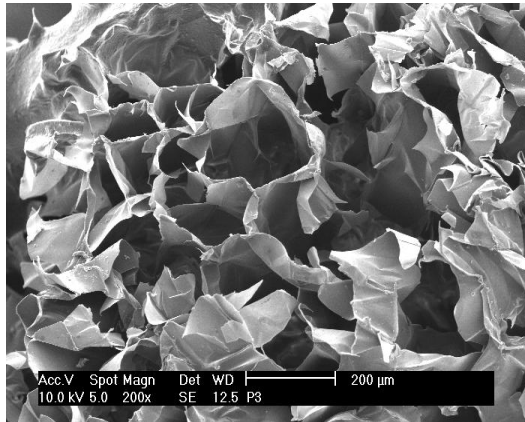
Se puede comprobar en este caso, que el poro más definido se encuentra en la concentración del 3% de nanotubos de carbono.



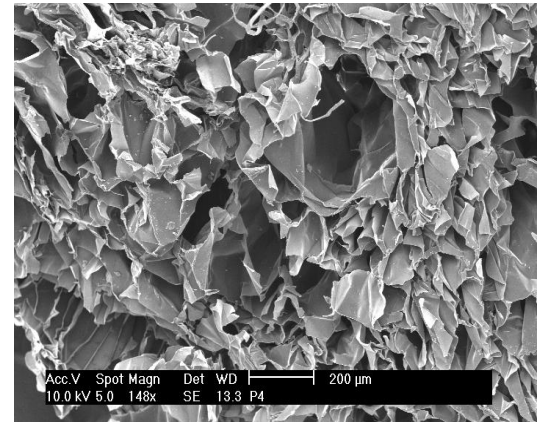
Muestra 1% CNT, 2% gelatina.



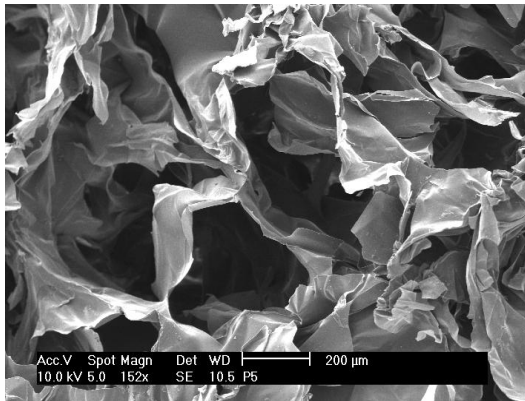
Muestra 2% CNT, 2% gelatina.



Muestra 3% CNT, 2% gelatina.



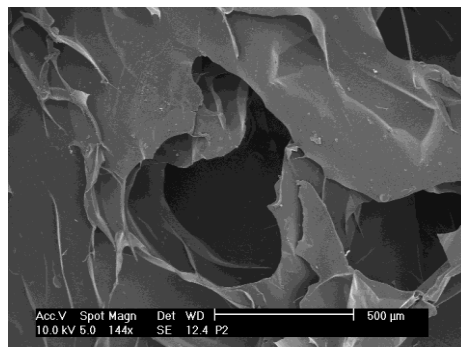
Muestra 4% CNT, 2% gelatina.



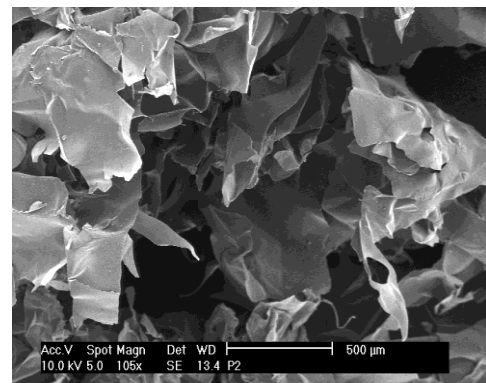
Muestra 5% CNT, 2% gelatina.

Figura 27. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 200μm.

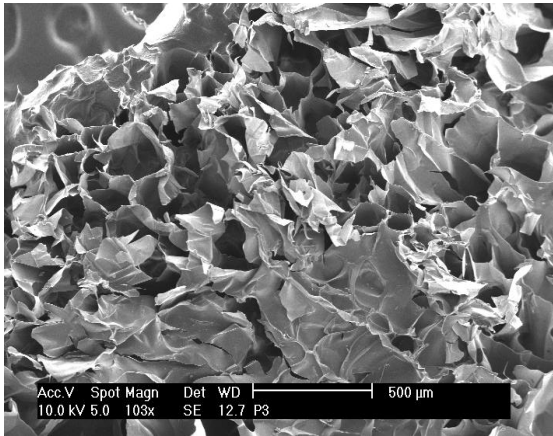
En la medida en que aumentamos la concentración seguimos observando una mayor porosidad en las imágenes de SEM.



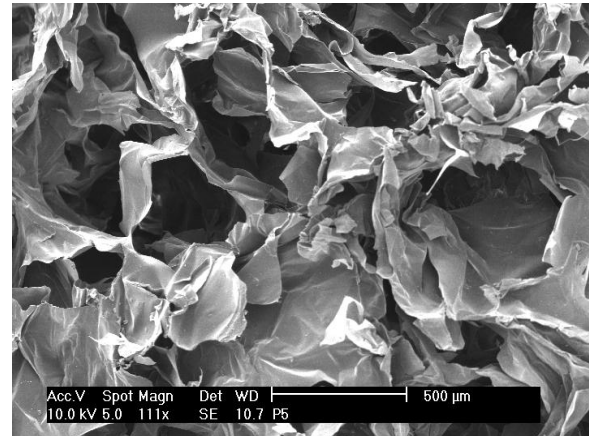
Muestra 1% CNT, 2% gelatina.



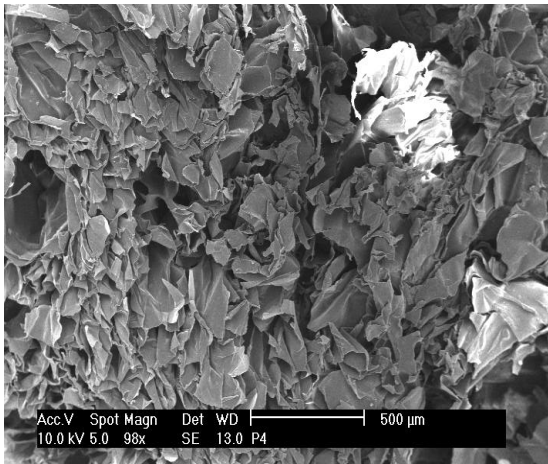
Muestra 2% CNT, 2% gelatina



Muestra 3% CNT, 2% gelatina.



Muestra 5% CNT, 2% gelatina.



Muestra 4% CNT, 2% gelatina.

Figura 28. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 500μm.

Según se ha podido ver, en las muestras con diferentes aumentos, en la mayoría de ellas se puede observar que la porosidad es la misma y el tamaño del poro disminuye directamente con el porcentaje de nanotubos de carbono que contiene la muestras, esto significa, que para el punto siguiente en el que se estudiará el apantallamiento electromagnético, en las muestras con más nanotubos de carbonos será menor éste fenómeno debido al gran porcentaje en la dispersión de nanotubos de carbono.



8.2.2.- Apantallamiento electromagnético

A continuación se tienen las gráficas resolutive de dos de las muestras obtenidas con el software informático OriginPro 8.5.1. de las muestras 2% y 6%.

Se comprobó que era fundamental que tuviesen ambas medidas una longitud similar para obtener valores parejos , ya que varían mucho las mediciones en cuanto existan cambios en la longitud de la muestra.

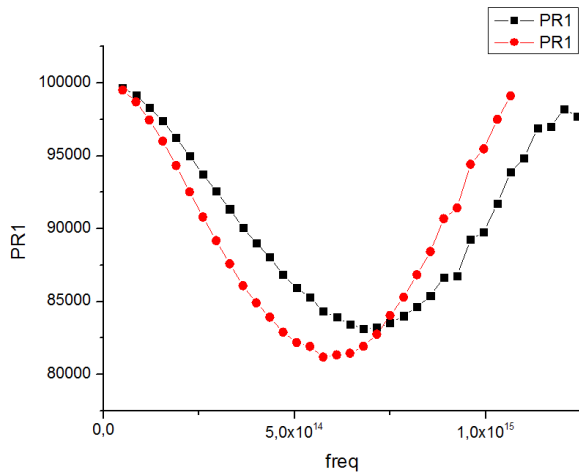
En estas gráficas obtenidas en el analizador de redes Agilent ENA Network analyzer (E5071), podemos observar que pertenecen a las potencias reflejadas, absorbidas y transmitidas por los puertos 1 y 2 del analizador, dependiendo de las siglas de la izquierda de la gráfica. PR1 hace referencia a la potencia reflejada por el puerto 1 y PT2 es la potencia transmitida que llega al puerto 2.

En las siguientes gráficas que se muestran la línea negra pertenece a la muestra analizada del 2% de CNT y la línea roja a la muestra del 6% de CNT.

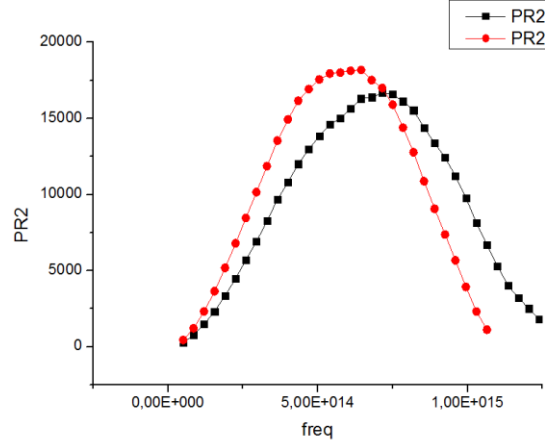
El eje vertical que pertenece a las potencias analizadas [mW], mientras que la frecuencia en el eje horizontal se mide en [GHz].



Preparación de scaffolds de nanotubos de carbono
para su aplicación como apantallantes electromagnéticos.
Departamento de Ciencia e ingeniería de los materiales e ingeniería química.
Universidad Carlos III de Madrid

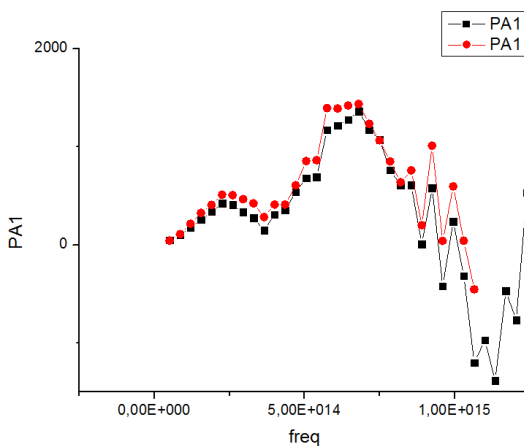


Puerto 1

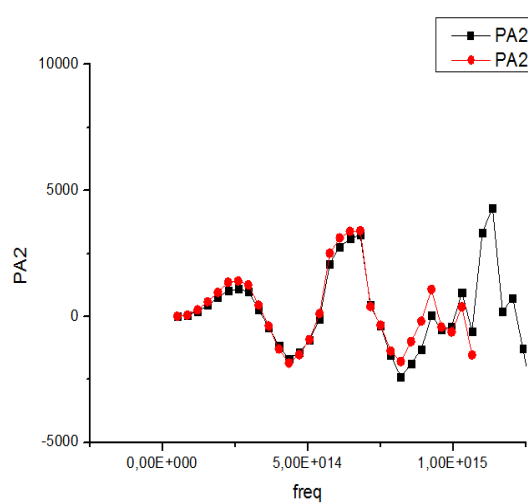


Puerto 2

Ambas gráficas hacen referencia a la potencia reflejada por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%. Se puede deducir de ambas que la muestra del 2% tiene unas curvas más pronunciadas, sin embargo, las dos terminan aproximándose a cero por lo que se considera que la muestra del 6% de CNT al tener mayores potencias, refleja mejor la radiación electromagnética para este caso.

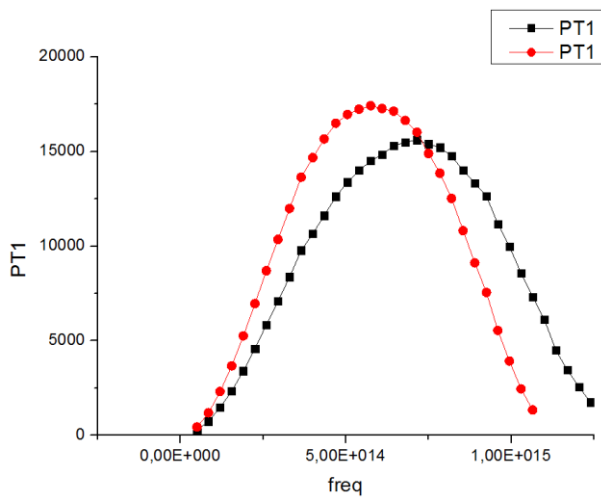


Puerto 1

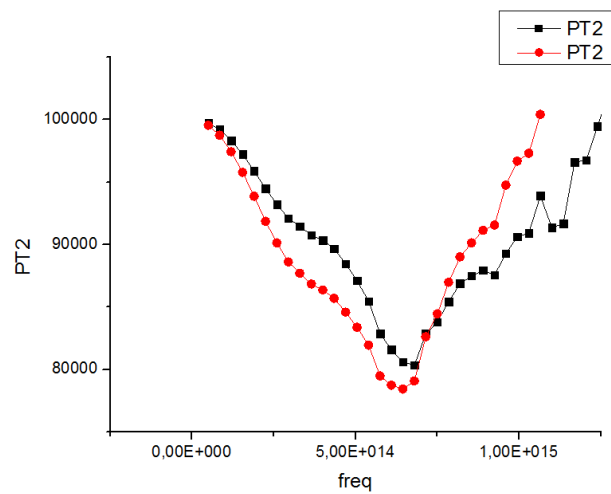


Puerto 2

Las gráficas hacen referencia a la potencia absorbida por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%. Se puede suponer a medida que aumenta la frecuencia, las curvas son más pronunciadas y por lo tanto, mayor la absorción. En este segundo caso la muestra del 2%, en frecuencias altas mejora aún más su absorción.



Puerto 1



Puerto 2

Las gráficas hacen referencia a la potencia transmitida por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%. La gráfica correspondiente al puerto 2, tiene gráficas muy irregulares, sin embargo de esta primera parte podemos deducir que a altas concentraciones de nanotubos de carbono no necesariamente apantalla mejor la radiación electromagnética.

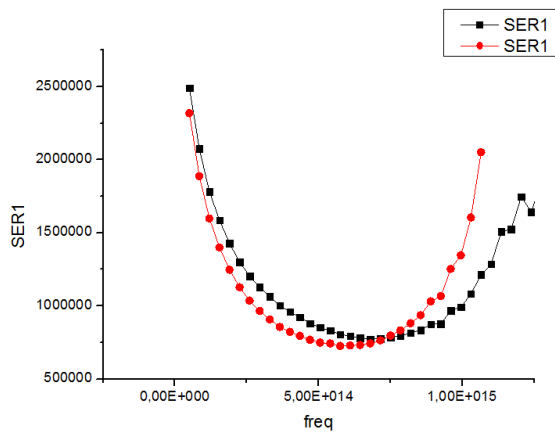
En las siguientes gráficas vamos a analizar la eficiencia global del apantallamiento electromagnético, que es un factor compuesto de las potencias que se pierden tanto de reflexión y absorción, como se ha visto en el punto 5 del proyecto (APANTALLAMIENTO ELECTROMAGNÉTICO).

$$SE_T = 20 \cdot \log \frac{\eta_0}{4 \cdot \eta_s} + 20 \cdot \log \frac{2d}{\delta} + 20 \cdot \log 1 - \exp \frac{2d}{\delta} \quad (1)$$

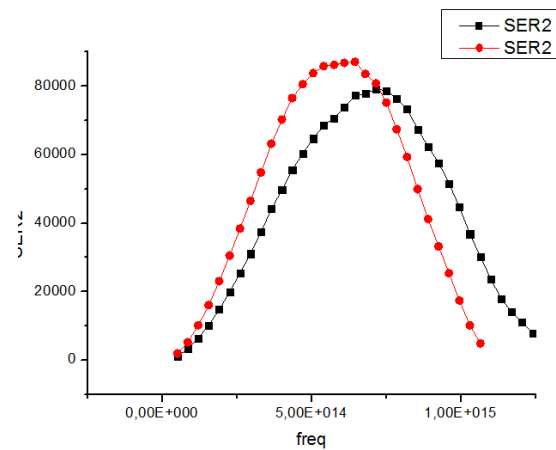
En las siguientes gráficas que se muestran a continuación, la igual que en el las potencias analizadas, la línea negra pertenece a la muestra analizada del 2% de CNT y la línea roja a la muestra del 6% de CNT.



El eje vertical pertenece a la eficiencia del apantallamiento electromagnético de potencias perdidas [dB], mientras que la frecuencia en el eje horizontal se mide en [GHz].

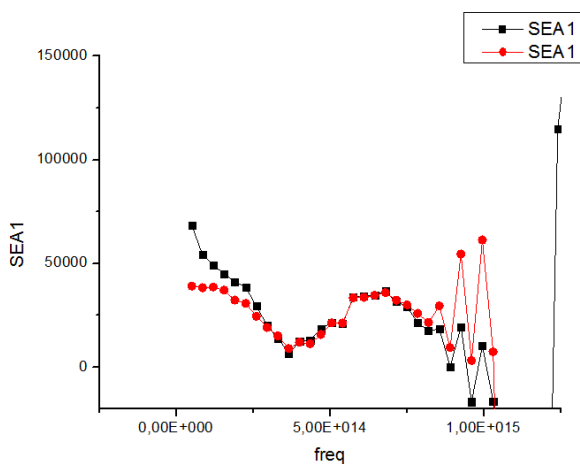


Puerto 1

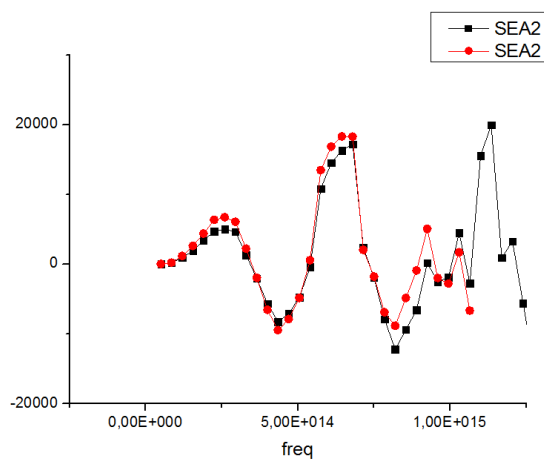


Puerto 2

Las gráficas hacen referencia a la eficiencia de la potencia perdida reflejada por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%.



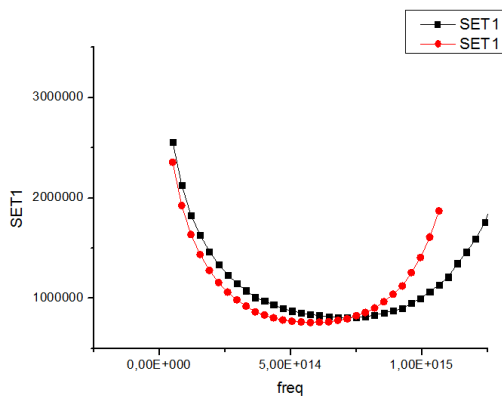
Puerto 1



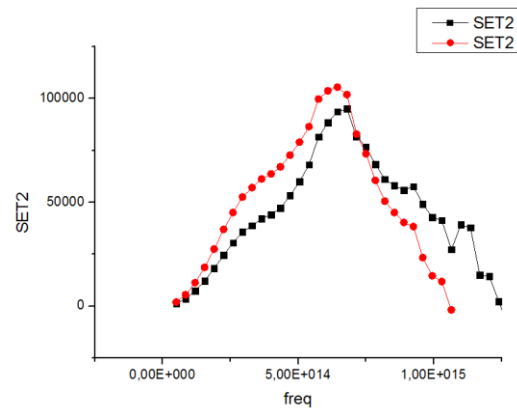
Puerto 2



Las gráficas hacen referencia a la eficiencia de las potencias perdidas absorbidas por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%. Ambas mantienen curvas muy similares, con puntos muy elevados de la muestra de concentración del 6%.



Puerto 1



Puerto 2

Las gráficas hacen referencia a la eficiencia de las potencias perdidas transmitidas por los puertos 1 y 2 de la pieza del 2% respecto a la del 6%.

De las gráficas obtenidas en este segundo apartado correspondiente a la eficiencia del apantallamiento electromagnético se puede deducir que la muestra del 6% posee en general, curvas analizadas en mayores rangos de potencias, por lo tanto, eficiencia global mayor, y queda demostrado que cuanto mayor es la concentración de nanotubos de carbono, mayor será la eficiencia global del apantallamiento electromagnético. Y todo esto se traduce, en que a medida que se aumenta la frecuencia de trabajo, mejor apantallante de radiación electromagnética se tiene.



9.-CONCLUSIONES

Las conclusiones más representativas que podemos sacar de este proyecto son:

- Según las imágenes obtenidas por el SEM podemos deducir que los canales son más pequeños o de un diámetro menor debido a que tienen más proporción de nanotubos de carbono.
- Según las gráficas que se han analizado, en general, obtienen buenos resultados las muestras con bajas proporciones de nanotubos de carbono. En el SEM, se han observado que estas eran las que tenían una dimensión del poro mayor, por lo que se puede afirmar que a mayor tamaño del poro, mejores resultados en el apantallamiento de radiaciones electromagnéticas se obtienen.
- Se comprueba que a medida que aumenta la concentración de nanotubos de carbono, aumenta la eficiencia global del apantallamiento electromagnético.
- Es a altas frecuencias, cuando el composite obtiene mejores resultados de reflexión, absorción y transmisión y por tanto, mejor apantallante electromagnético.
- Los resultados mostrados en esta memoria, sugieren que estos materiales podrían ser adecuados como apantallantes electromagnéticos porque los nanotubos de carbono mejoran las propiedades eléctricas del material con el que se entrecruza procurando así, unas propiedades que le permiten absorber o reflejar la radiación electromagnética en mayor o menor medida.



10.- LÍNEAS DE TRABAJO FUTURAS.

Se hace una perspectiva de futuro para este tipo de compuestos planteando distintas aplicaciones, así como líneas de investigación en las que mejorar los resultados obtenidos en este trabajo.

De momento, con los resultados obtenidos en este PFG, uno de los principales problemas que se han tenido a lo largo del método experimental ha sido la eliminación de burbujas de nuestro material previa a la conformación de nuestros scaffolds. Para ello, será necesaria una bomba de vacío más precisa para un resultado óptimo en la resistencia a ruptura de nuestro material.

En este caso, se ha desgasificado varias veces e introducido en la bañera de ultrasonidos para eliminar posibles burbujas en las muestras. Estas burbujas pueden provocar nanofisuras en el material que una vez trabajemos con la pieza puede provocar su ruptura. Esto nos ha perjudicado a la hora de mecanizar las piezas ya que dos de ellas, no se consiguió la medida precisa, y otras dos, se partieron al pulirlas para medir el apantallamiento electromagnético.

El problema en general se ha derivado del nanocompuesto obtenido al mezclarlo con la gelatina, cuyas propiedades no nos han permitido obtener una pieza muy rígida. Sin embargo, se ha intentado con ahínco dispersar los nanotubos de carbono lo mejor posible, con el fin de que las medidas que hemos obtenido, tanto en apantallamiento electromagnético como en la temperatura de transición vítrea en diferentes ciclos de enfriamiento y calentamiento, han sido positivas.



11.- ANEXO

Tabla 1 complementaria de las propiedades del poliestireno (PS).

Propiedades generales	
Densidad, g/cm ³	1.04 - 1.05
Precio, €/kg	1 - 1.1
Propiedades mecánicas	
Resistencia a tracción, MPa	35.9 - 51.7
Módulo de Young, GPa	2.28 - 3.28
Límite elástico, MPa	28.7 - 41.4
Alargamiento a la rotura, %	1.2 – 2.5
Propiedades eléctricas	
Resistividad eléctrica, Ω.m	1017 - 1019
Constante dieléctrica a 60 Hz	2.4 - 2.6
Rigidez dieléctrica, kV/mm	19.7 - 22.6
Propiedades térmicas	
Temperatura de transición vítrea, °C	90 - 100
Coef. de dilatación lineal, a 20 °C, μm/mm°C	90 - 149
Máxima temperatura de servicio, °C	75 - 90

Tabla2. Resultados obtenidos de DSC (Diferencial Scanning Calorimetry).....49



12.- ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Tipo de estructura quiral del nanotubo de carbono.....</i>	10
<i>Figura 2. Nanotubo de carbono.....</i>	10
<i>Figura 3. SWNTs(Nanotubos de carbono de pared simple).....</i>	11
<i>Figura 4. MWNTs (Nanotubos de carbono multicapa).....</i>	11
<i>Figura 5. Electrones girando alrededor de un nanotubo</i>	13
<i>Figura 6. Clasificación de los polímeros más comunes.....</i>	16
<i>Figura 7. Estructura química del poliestireno.....</i>	18
<i>Figura 8. Mecanismos de apantallamiento electromagnético.....</i>	20
<i>Figura 9. Filtros utilizados para la filtración del agua oxigenada y los CNT.....</i>	23
<i>Figura 10. Piezas mecanizadas con un diámetro exterior e interior exactos para introducir en el analizador de redes.....</i>	27
<i>Figura 11. Liofilizadora LABCONCO de la casa Hucoa-Erlöss.....</i>	29
<i>Figura 12. Difractómetro automático Philips X'Pert.....</i>	31
<i>Figura 13. Imagen que muestra las bajas temperaturas y presiones a las que deben encontrar los composites.....</i>	30
<i>Figura 14. SEM (Scanning Electron Microscopy) Philips XL30.....</i>	31
<i>Figura 15. Recubridor Polaron SC7610 SPUTTER COATER.....</i>	32
<i>Figura 16. Esquema del funcionamiento del recubridor Polaron SC7610 SPUTTER COATER.....</i>	32
<i>Figura 17. Monitor Agilent ENA Network analyzer(E5071).....</i>	34
<i>Figura 18 .Dos puertos unidos por la pieza cuyo interior se encuentra el cable coaxial de 7mm. de diámetro con la pieza estudiada por el analizador de redes Agilent ENA Network analyzer(E5071).....</i>	35
<i>Figura 19. Diamond DSC de Perkin Elmer.....</i>	36



<i>Figura 20. Interior Diamond DSC.....</i>	37
<i>Figura 21. Prensadora utilizada para cerrar los crisoles utilizados.....</i>	38
<i>Figura 22. Curvas de DSC durante la transición vítrea. A) enfriamiento; b) calentamiento</i>	39
<i>Figura 23. Difractograma de rayos X de los nanotubos de carbono oxidados.....</i>	43
<i>Figura 24. Gráfica obtenida de OriginPro8 de la prueba realizada en DSC.....</i>	44
<i>Figura 25. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 50μm</i>	42
<i>Figura 26. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 100μm</i>	43
<i>Figura 27. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 200μm</i>	45
<i>Figura 28. Imágenes de SEM de los scaffolds en un aumento de 500μm</i>	46
<i>Figura 29. Imágenes Apantallamiento electromagnético.....</i>	52



13.-REFERENCIAS

-
- ¹ María Jesús Rivas Martínez, José Román Ganzer y María Luisa Cosme Huertas del Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología(2007), *Informe de Vigilancia Tecnológica madri+d "Aplicaciones actuales y futuras de los nanotubos de carbono", 1.1.*
- ² S. Iijima (1991), *Nature*, 354, 56
- ³ H. W. Kroto, et al.(1985), *Nature*, 318, 162
- ⁴ S. Iijima (1991) *Helical microtubules of graphitic carbon. Nature* 354: 56-58.
doi:10.1038/354056a0
- ⁵ Dr. Angel Herráez (2008). *Las asombrosas estructuras del carbono: fullerenos, grafenos y nanotubos.*
- ⁶ <http://www.monografias.com/trabajos93/nanotubos-de-carbono/nanotubos-de-carbono.shtml>
- ⁷ www.nanotubosdecarbono.com
- ⁸ http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtualdata/tesis/Basic/alcca_qf/cap4.PDF
http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon
- ⁹ Balandrán-Quintana, R.,R., Romero-Villegas, G., Mendoza-Wilson, A. & Sotelo-Mundo,(1993) "NANOTUBOS DE CARBONO Y BIONANOTECNOLOGÍA", *Interciencia*, vol. 33, no. 5, pp. 331-336.
- ¹⁰ <http://prezi.com/-xihbtubpnta/formas-alotropicas-del-carbono/>
- ¹¹ <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2619>
- ¹² Blog de física y química de Cynthia Redondo Soto.
http://cynthia-redondo.blogspot.com.es/2012_05_13_archive.html
- ¹³ <http://carboninspired.com/blog/?p=540>
- ¹⁴ P. G. Collins, P.Avoiris (2000). "Nanotubes for electronics". *Scientific American*, 62-69.
- ¹⁵ Luis Enrique Carcamo Perez (2006), *Revisión. Análisis y aplicación de la nanotecnología en la generación y mejora de materiales constructivos. Estudio de morteros de cemento con adiciones de nanosílice. Capítulo 2, pág. 24.*
- ¹⁶ J. H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K. E. Hurst, V. Meunier (2011), "Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes". *Carbon* 49(3), 2581
- ¹⁷ M. H. Al-Saleh and U. Sundararaj, (2009) "A review of vapor grown carbón nanofiber/polymer conductive composites," *Carbon*,



- ¹⁸ <http://www.elmundo.es/elmundo/2012/01/09/ciencia/1326114025.html>. "Entrevista del periódico EL MUNDO a Ramon Aguado que investiga nanomateriales en el Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid (CSIC)
- ¹⁹ W. Bauhofer and J. Kovacs (2009), "A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites",
- ²⁰ R. H. Baughman, A. A. Zakhidov, W. A. De Heer (2002), "Carbon nanotubes - The route toward applications". *Science* 297 (5582), 787-792.
- ²¹ Universidad de Oviedo, Escuela de Ingeniería de Minas, Energía y Materiales, *Apuntes de materiales poliméricos y compuestos*.
- ²² Sungtaek Kang, Sung Hong, Chul Rim Choe, Min Park, Soonho Rim, Junkyung Kim (2000). "Preparation and characterization of epoxy composites filled with functionalised nanosilica particles obtained via sol-gel process".
- ²³ Antonio Martín Cobos (2013). "Nanocompuestos epoxy/cnts para su aplicación en tecnologías de apantallamiento electromagnético" PFC Uc3m.
- ²⁴ F. Parada. "Nanomateriales" (Marzo 2014).
http://www.phantomsnet.net/Resources/files/Nanomateriales_alta.pdf.
- ²⁵ SHACKERLORD, JAMES, F. (2005). *Introducción a la ciencia de los materiales para ingenieros*. Capítulo 13. Polímeros.
- ²⁶ (Abril, 2011). Polímeros termoestables. BuenasTareas.com. Recuperado 04, 2011, de <http://www.buenastareas.com/ensayos/Pol%C3%ADmeros-Termoestables/2000374.html>
- ²⁷ <http://quimica-biologia-12-13.wikispaces.com/Macromol%C3%A9culas.+Pol%C3%ACmeros+de+inter%C3%A9s+para+la+sociedad>.
- ²⁸ M.A. Ortiz-Zarama, A. Jiménez-Aparicio, M.J. Perea-Flores, J. Solorza-Feria (2013). "Barrier, mechanical and morpho-structural properties of gelatin films with carbon nanotubes addition".
- ²⁹ Teresa Martín Blas, Ana Serrano Fernández. "Electrostática" EUIT Forestal - Universidad Politécnica de Madrid
- ³⁰ Calvillo Gutiérrez Alex Jennifer, Rubio González Minerva Karina, Vázquez Hernández Zelidet Cheyenne (Octubre, 2012), "Constante dieléctrica".
- ³¹ Adrián Sánchez Carrillo (Octubre, 2013), "Resistencia al rayado de nanocomposites de poliestireno reforzados con nanotubos de carbono modificados". Universidad Politécnica de Cartagena.
- ³² F. Javier Belzunce Varelajaime A. Viña Olay (Febrero, 2014); Departamento de ciencia de los materiales e ingeniería metalúrgica. "Fundamentos de ciencia de los materiales".
- ³³ Biron, Michel (1998). *Propriétés des thermoplastiques (en francés)*. *Techniques de l'Ingénieur*.
- ³⁴ Físicanet. «Propiedades de algunos conductores y aislantes».
- ³⁵ A. Chenite, S. Gori, M. Shive, E. Desrosiers, M. D. Buschmann. (2006) "Monolithic gelation of chitosan solutions via enzymatic hydrolysis of urea" *Carbohydr Polym* 64, 419-424.
- ³⁶ Josep Balcells, Francesc Daura, Rafael Esparza, Ramón Pallás (2005), "Interferencias Electromagnéticas en Sistemas Electrónicos", Edit. Marcombo.



³⁷ D. D. L. Chung (2004). "Electrical applications of carbon materials". *J Mater Sci* ; 39(8):2645–61.

³⁸ Loctite Frekote 44NC es un polímero de liberación semi-permanente diseñado para proporcionar la liberación múltiple para la mayoría de los procesos de moldeo sin transferir a las piezas.

³⁹ O. C. Wells (1974). "Scanning Electron Microscopy". McGraw-Hill.

⁴⁰ Figura tomada de: LLORENTE UCETA, M.A. y HORTA ZUBIAGA, A. UNED, (1991): "Técnicas de caracterización de polímeros".

⁴¹ Relajación estructural en nanocompuestos basados en resina epoxi monitorizado por fluorescencia, Alberto Villoria Linacero, Universidad Carlos III de Madrid, PFC. 2013

⁴² Mettler Toledo (1999); "The glass transition from the point of view of DSC measurements".